HUANJING JIANCE SHIYONG JISHU

环境监测实用技术

齐文启 主 编
孙宗光 石金宝 副主编

中国环境科学出版社

环境监测实用技术

主　编　齐文启

副主编　孙宗光　石金宝

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

环境监测实用技术／齐文启主编．—北京：中国环境科学出版社，2006.5
ISBN 7-80209-299-X

I．环… II．齐… III．环境监测 IV．X83

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2006）第 042326 号

责任编辑 吴淑岱 赵惠芬
责任校对 扣志红
封面设计 耀午书装

出版发行 中国环境科学出版社
（100062 北京崇文区广渠门内大街 16 号）
网　　址：http://www.cesp.cn
联系电话：010-67112765（总编室）
发行热线：010-67125803
印　　刷 北京市联华印刷厂
经　　销 各地新华书店
版　　次 2006 年 6 月第一版
印　　次 2006 年 6 月第一次印刷
开　　本 787×1092 1/16
印　　张 40
字　　数 910 千字
定　　价 98.00 元

主　编：齐文启

副主编：孙宗光　石金宝

参加编写人员：汪志国　黄业茹　牟世芬　邓九兰

陈　光　陈　丰　俞新华　沈叔平

董玉珍　李　冰　李瑞琴　席俊清

连　军　敬　红　宗惠娟　李　祥

鲁爱昕　范　朝　楼竞晖　杨冬雪

边归国　梁富生　冷文宣　彭刚华

序

环境保护日益受到政府和公众的关注，是我国实现可持续发展、构建和谐社会的重要内容，在我国社会经济发展进程中的重要地位和作用越来越被人们所认知。环境监测是环境保护工作的重要基础，环境监测水平的高低直接关系到环境保护工作的科学化程度，关系到环保工作依法行政和执法监管的能力水平。环境监测水平的提升必须依靠环境监测技术的不断发展和创新。

环境监测是指在一定时间和空间范围内，间断或不间断地测定环境中污染物的浓度，观察、分析、评价其变化趋势和对环境影响的程度。环境监测在如实反映环境质量状况，判断企业的污染物排放是否达标，污染纠纷仲裁和污染事故调查处理等过程中，起着关键作用。因此，环境监测必须科学、规范、及时、全面，才能适应新形势下环境管理的需要。

长期以来，我国环境监测工作者积极关注国内外环境监测技术发展动态，结合实际深入开展各种环境监测技术方法的研究，基本形成了中国环境监测技术体系，但尚不够完善，与新的环境保护形势还不相适应。特别是近几年，我国环境质量标准、污染物排放标准、环境监测仪器发展较快，对环境监测技术和能力提出了新的需求，环境监测面临着新的压力和挑战，环境监测技术能否适应新形势的需要，直接影响着环境监测为环境管理服务的质量和水平。

这本《环境监测实用技术》的主编齐文启博士毕业于日本东京大学，是我国环境监测领域的知名专家。他和共同编写本书的作者既有较深厚的理论基础，又有较丰富的实践经验。本书在提炼多年实践经验的基础上，

还收集、整理、参考了美国、日本等发达国家最新的环境监测技术，对环境分析实验室基本要求、监测分析操作基本技术、各种仪器测量技术、自动监测技术、监测质量保证和质量控制及目前我国环境标准中存在的问题等作了全面深入的阐述。

本书整体上具有如下特点：

实用性：本书紧密结合我国环境监测工作实际，分析日常监测工作中遇到的常见问题，提出解决办法，还提出了仪器分析中的干扰消除、一般故障排除等技术，非常适合基层环境监测工作者的需要；新颖性：本书将目前国内外最新的环境监测技术进行了全面的总结和整理，列出了很多新方法、新技术，可开阔环境监测工作者的视野；全面性：本书介绍了近代各种环境分析技术在环境监测中的应用，还介绍了水的监测技术和气的监测技术，不仅有实验室常规分析，还涉及自动监测技术，分析了目前环境标准中存在的一些问题，基本概括了当前环境监测技术的有关领域；实践性：本书是作者在大量实践经验的基础上，分析了基层环境监测工作者面临的各种技术问题，提出解决措施，不仅是他们多年实践经验的总结，也总结了我国基层环境监测工作的经验，将对各级环境监测技术人员具有较强的指导作用。对他们来说，这也是一本适用性较强的技术工具书。

魏复盛

2006 年 5 月

目　录

第一章　分析实验基本要求

1.1 实验室环境

实验室环境条件直接影响分析结果的质量、分析人员的身体健康，以及工作效率和仪器设备的使用寿命。实验室周围存在污染物质会对实验结果产生影响，而实验所产生的废气和废水亦可影响周围环境，因此，在新建实验室时，要考虑这些因素。已建成的实验室，若不能满足下述条件，则应加以改进。

1.1.1 实验楼的选址和朝向

进行分析实验的场所，首先应是清洁的、安静的，因此，实验楼最好与交通干线、产生废气和烟尘的工厂保持一定的距离。实验楼亦不宜建在人口稠密的居民区，以防止实验室产生的有害气体影响周围的环境。此外，实验楼的周围要有适当的绿化带，有利于改善局部的微小气候、减少尘埃和降低噪声。

实验楼主楼宜南北向，使实验室内避免阳光直射，如果受条件限制部分实验室为东西向时，则应设置有效的遮光措施，防止阳光对仪器和试剂产生不良影响以及妨碍实验人员的操作和观察。

1.1.2 实验楼建筑结构和实验室设置

以下所提出的要求，主要是针对一般的环境污染物和环境试样监测的理化实验室而言，并不包括放射性监测和生物、微生物检验实验室。

我国地域辽阔，东部沿海多雨湿润，西部少雨干燥，南方炎热，北方寒冷，均需要因地制宜的综合考虑。

1. 实验楼建筑结构

（1）实验楼应能防震、防尘、防火、防潮，隔热良好，要求墙、柱、梁、楼板和屋顶均为不可燃材质。

实验室内部高度应保证有足够的有效空间，地面不透水，以免积水渗漏，影响下层实验室。

走廊宽度应满足工作和安全的需要，多层建筑除主楼梯外，还应设有安全楼梯或货物搬运电梯。

房门一般为内开门，大实验室设双开门或两侧开门以便于仪器等的搬运。

窗户应符合采光和自然通风的要求，可向外开启，亦可为左右移动窗。对精密仪器室，冬季气温较低或风沙较大的地区，则宜用双层窗，以利于设有空调系统的仪器室保持恒定的室温。为避免冬季阳光直射室内和某些仪器保护的需要，可加窗帘，其色泽应以不影响实验观察为准。

房顶和墙面以白色为宜。对清洁度有较高要求的实验室可喷塑或粉刷合适的涂料，应注意散发出的有机气体对某些分析实验可能带来的影响。

实验室和走廊均不宜做吊顶，以避免造成废气的积聚，影响实验室环境和测量结果。

室内地面应符合耐酸、耐碱和耐其他液体腐蚀的要求，防止因缝隙而发生积水渗漏。楼面最好有 50 mm 厚的细石混凝土现浇层，以便于电缆管线的埋设。地面可采用水磨石（有机、无机及仪器间）、耐酸地砖或塑胶（不适合有机实验室），底层地面还应有防潮措施。

（2）实验室供电电源取自城市低压工频三相交流公用电力网。照明（和空调）用电和工作用电线路要分开，并设专用配电系统，配电房供电要求为总用电量的 2～3 倍。室内根据需要设有三相交流电源和单相电源，以及良好的静电接地系统，同时要设置总电源控制开关和分楼层控制开关。电源插座的配备必须足够，插座位置适中，无松动脱落，便于分析人员使用。

实验室除马弗炉、干燥箱、电热板、电热蒸馏水器及原子吸收仪的石墨炉、X 射线、荧光等离子发射光谱设备容量较大外，其他则容量较小，但数量较多，因此，需合理配置。此外，一些精密仪器需配备稳压电源。对固定装置的用电设备，如生化培养箱、冰箱等，可与照明线路连接，避免因切断实验室总电源而受影响。

对可产生易燃、易爆气体的房间，需按《爆炸危险场所电气安全规程》要求，选用适当的电器设备。

（3）用于器皿洗涤、抽滤、回流和蒸馏、冷凝等的自来水应保证足够的水压和水量，装置各种水龙头，如普通水龙头、尖嘴龙头及鹅颈龙头等。水槽材质应耐酸、碱腐蚀，大小适中，便于洗涤，底面可铺橡胶皮垫，以减少玻璃器皿的破损。水槽下部水管应装水封管，弯管处宜用三通阀，以便于堵塞时疏通。管道及接头以耐腐蚀的塑料材质为宜。

2. 实验室设置

监测分析用房的设置应考虑安全、操作方便和避免交叉污染等因素。如在测定水中氨氮的场所，同时进行使用氨水（氨性缓冲液）的实验而造成空气污染的影响；COD 和氨氮的纳氏试剂法测定中因使用汞，由使用的器皿和洗涤引起对水中痕量汞测定的影响；含锌试剂（乙酸锌、硫酸锌）对水中锌测定的影响等。危险化学品和高压气体钢瓶的贮放应特别关注，确保安全。

化学分析室和仪器分析的前处理室可以大间与小间搭配，隔墙可以设大的双层密封玻璃窗，以便于联系和观察。天平和大型精密仪器可设专用室，仪器室与前处理室以邻近为好，以方便操作。

分析人员的办公室设置在楼层两端，与实验室稍有隔离。

分析人员活动频繁的场所宜朝南向，如化学分析室和前处理室等。

1.1.3 实验室室内布设要求

1. 一般化学分析室和前处理室

除门、窗自然通风外，可在外墙上部安装双向排气扇，促进室内外空气流通。另外，应置通风柜，产生毒害和腐蚀刺激性气体的操作应在通风柜内进行。通风柜的大小应根据实验需要而定，前面为可以上下升降的玻璃移门，在移门下部，左右两侧开设小玻璃外开门，开门可伸手入通风柜内操作，移门应足够高，使持吸管的手能自由进入柜内加液。侧面应为透明玻璃窗，以便于观察实验情况。靠墙面可贴白色瓷砖。柜上部由聚氯乙烯塑料板（阻燃型）制成漏斗状，并与塑料排风管相接，然后以弧状和直排风管接通，选用合适的塑料风机安装于楼层顶部，风机上排气管长至少约 1.5 m，以便于气体逸散。通风柜内不宜安装电插座，以免受腐蚀发生短路。通风柜外侧应有上下水路装置，供回流、蒸馏、冷凝用水。

除自然采光外，实验室内应具有良好的人工照明，以便于晚间操作。为此，灯光应在室内均匀分布，避免出现阴影而妨碍操作和观察。

实验室应设地漏，以备应急排水用。

根据实验室面积设置合适大小的实验台，高度应便于操作，通常约 85 cm，主要操作实验台应与窗面呈垂直放置，使光线从操作者站立的侧面射入，无对光和背光影响。台面应以耐热和耐腐蚀且易于清洗干净的材质制成，通常用木质台面并刷以耐腐蚀漆，或铺贴阻燃、耐腐蚀的塑胶板，放置加热器如电炉的台面可用水磨石台面。

试剂瓶可放置在试剂架上，亦可置于专用玻璃橱内。前者可直接放在实验台上，后者可做成阶梯状搁架，使试剂瓶分层放置。两者均应防尘和避光，免致沾污和变质。

洗净的玻璃器皿等应倒置于专用搁架上，晾干后放入玻璃橱内备用。

比色管架、分液漏斗架和吸管架等，应以耐腐蚀、易清洗和不易粘附的聚氯乙烯板制成。

纯水贮桶(或瓶)可在水槽上方设置搁架，稳固安放。

2. 大型精密仪器室

为防灰尘和保持室内清洁，可设置缓冲间，以玻璃窗和拉门为隔墙。有条件时亦可设套间，内间安放仪器，外间为准备室。

安装空调器以保持仪器操作所需的温度和湿度。

仪器用台，应坚固防震，以水磨石台面为宜，并距墙一定距离，以便于检修维护。

对操作过程中可产生有毒或腐蚀性气体的，可安装排气罩，排气罩应尽量靠近有害气体发生源，以伞形为宜，通过排气扇的调速或调节风管截面，以控制合适的排气量，使达到既排出有害气体，又不影响测试。

对于原子吸收、原子荧光等排气罩的安装，必须注意罩口与火焰的间距及排气扇的功率，否则将导致火焰抖动，影响测量精度。

相同功能的精密仪器可合理安放在同一实验室内，以充分利用空间。

3．天平室

应避免附近有振动源和阳光的直射，采暖装置应与天平保持适当的距离，以免受局部影响。防止强的空气对流影响称量操作。天平台应稳固防震，宜使用水磨石台面和橡胶垫。

1.1.4 其他要求

提供一个良好的实验室环境，是保证获得准确分析结果的重要前提，除上述条件外，以下所述亦是不可忽视的因素。

①对温度、湿度和清洁度要求较高的实验（仪器）室，除建筑要求和添置必要设施外，操作人员应注意各种细节，诸如更换工作衣、帽、鞋等，在实验结束后的清洁整理工作中，要避免扬尘和过分的潮湿。

②在分析项目的安排上，特别应注意避免项目间的相互交叉污染，要分室进行。需在通风柜内进行操作的实验，必须严格遵守。

③保持实验室的整洁，除“窗明几净”外，还应注意器皿的洁净，包括实验室用抹布，以及玻璃器皿的洗刷工具等。

④分析人员的失误亦可给实验带来污染，诸如化妆用品以及日常衣、帽、鞋和吸烟等。因此，进行实验操作必须着工作服，实验室内不放置与实验无关的物品，不进行与实验无关的活动，严禁吸烟。

⑤注意消灭室内的蟑螂和老鼠，尤其是实验楼底层应加以防范。

1.1.5 废气、废水和废物的处置

一般环境监测实验室产生的废气以酸雾为主，特别是使用硝酸、硫酸和高氯酸进行的消解操作。为消除对环境的污染，可以在风机抽出排放之前设置碱液吸收或喷淋吸收装置。

各实验室一般酸碱废水，应集中排入调节处理池，经中和后方可排入下水道。对剧毒或致癌类化学品，如汞、砷、氰化物和苯并（a）芘等，则应进行有针对性的无害化专项处理或收集后委托有资质的单位处理。有机溶剂则应尽力分类回收，送有关单位统一处理。对实验产生或监测剩余的固体样品，应集中并妥善包装后，送固体废物无害化处理专业单位进行处理。

1.2 实验用水

1.2.1 实验用水的要求

实验用水通常是指用于器皿的最后冲洗、样品稀释和试剂配制等所用的水，一般指蒸馏水或纯水。由于制备过程的不同，其质量会有很大差异，从而影响分析结果的准确

性。不同的分析目的，对水的质量有不同的要求，必须十分注意。

在环境样品分析时，常常需同时做一份以纯水代替样品的空白试验，以估计分析过程中环境因素、试剂和所用的器皿等对样品测定的影响。因此，往往通过将所获得的空白试验值从样品测定结果中扣除，做必要的校正。当实验用水纯度不高而含待测组分时，一方面增加了空白值，使样品的分析结果偏低；另一方面，由于分析方法的检出限常以空白值的标准偏差经统计处理后确定，空白值离散度大，则标准偏差值增大，从而使检出限偏高。因此，要求实验用水中不含待测物，或所含待测物浓度与样品中浓度相比较必须是可以忽略不计的，或者分析方法对空白实验的用水中所含待测物的浓度是可以允许的。

综上所述，保证实验用水的质量是提高分析结果准确性的重要因素之一。

1.2.2 实验用水的制备

制备方法较多，可根据分析要求和经济成本，因地制宜地选择采用。

仅测量电导率不能说明水的纯净程度，因为水中有机物往往以分子状态存在于水中，对电导率并无贡献，因此，测定 COD、BOD、TOC 等不宜使用去离子水，否则空白值偏高。

1. 蒸馏法

因材质和结构的不同而有多种途径制水，但出水中难以避免会含原水中的易挥发物质。

（1）电热金属蒸馏器。有商品仪器供应，出水量大，用电量亦大。早期冷凝管内壁多为镀铜或锡，现在有不锈钢制管壁，水中可能有痕量金属的存在。此外，制水时应有人值守，避免因冷却水流量变化或断水而发生蒸馏器损坏事故。

（2）全玻璃蒸馏器。出水中仅可能含有微量玻璃溶出物。此法难以大量制水，费电、费时，且不适用于硼的测定。

（3）石英蒸馏器。由于材质为含二氧化硅 99.9%以上的石英，因此，通常不含玻璃溶出物。

（4）亚沸蒸馏器。是用石英制成的自动补液蒸馏装置，其特点是在液面上方加热，使水在沸点以下缓慢蒸发，液面始终处于亚沸状态，无雾滴污染，可将水蒸气带出的杂质减至最低。

2. 离子交换法

利用阴离子交换树脂和阳离子交换树脂除去水中的阴离子和阳离子，所得即为去离子水或离子交换水。有商品供应离子交换纯水器，柱中所灌装的树脂需进行转型处理。离子交换法制水较为经济，出水量大，节电，出水电导率可低于 2 μS/cm。树脂在使用一个时期后，如出水电导率升高，则需进行再生处理，进水中盐类浓度越低，则使用寿命越长，反之，则用不了多久就需要再生。由于树脂的质量和新树脂的处理以及旧树脂再生等因素，去离子水亦可能含微量的有机物和非电解质，使用时必须加以考虑。制水时还需注意，出水过快可能交换不完全，过慢则又可能发生逆交换。间歇使用的交换柱初

始出水的质量较差，应摒弃。此外，避免在交换过程中因柱内水排尽而产生气泡，影响交换水的质量。

3. 电渗析法

当原水进入电渗析器时，将电渗析器的电极接上电源，水溶液即发生导电，水中离子由于电场作用发生迁移，阳离子向负极移动，阴离子向正极移动。由于电渗析器两极间设置了多组交替排列的阴、阳离子交换膜，阳离子交换膜显示了强烈的负电场，溶液中的阴离子受排斥，而阳离子被膜吸附。在外电场的作用下，向负极方向移动并透过阳离子交换膜。阴离子交换膜则显示强烈的正电场，溶液中的阳离子受排斥，而阴离子被膜吸附，在外电场作用下向正极方向移动并透过阴离子交换膜，这样就形成了淡水室和浓水室多组交替地排列，水经过淡水室并从其中流出，即得除盐水。

电渗析制水器有商品供应，可根据制水量的需要确定大小，电渗析法出水量大，除一次性设备投资较大外，使用方便，无需再生，不用酸碱。

4. 组合法

为延长制水设备的使用时间和保证水的质量，通常采取组合的方法，如电热蒸馏-离子交换法，此法尤其适用于盐类含量较高，而不宜以单一的离子交换法处理的原水。此外亦可采用电渗析-离子交换法，效果亦较好，近来已有小型一体化商品供应。此类组合法制得的水的质量可满足环境监测中一般用水要求，当需要更高质量的水（如背景值调查等痕量金属或有机物分析）时，则可以再配合以蒸馏法，如石英蒸馏器或亚沸蒸馏器制备。

5. 特殊要求的实验用水制备

（1）无氨水。用阳离子交换树脂柱或混合床的树脂柱制得的新鲜去离子水，或加硫酸至 pH＜2 后经蒸馏的馏出液，为无氨水。

（2）无酚水。水经活性炭柱过滤，或加粉状活性炭于水中充分剧烈振摇后用双层中速滤纸过滤，亦可加氢氧化钠于原水中，至 pH＞11 后经蒸馏制得。

（3）无氧或无二氧化碳水。用纯氮通入水中吹气以除去氧或二氧化碳制得。

（4）无金属离子水。用亚沸蒸馏器制备。

（5）不含有机物的水。于水中加碱性过锰酸钾溶液进行蒸馏。在蒸馏过程中须使水保持红紫色不褪。

1.2.3 实验用水的质量要求和检验

1. 实验用水的质量要求

（1）一般要求：须满足国家标准（GB 6682—92）的要求，该标准适用于化学分析和无机痕量分析等的试验用水。

（2）外观：目视应为无色透明的液体。

（3）级别：

①一级水。用于有严格要求的分析试验，包括对颗粒有要求的试验，如高压液相色谱分析用水。

一级水可用二级水经过石英蒸馏器蒸馏或离子交换混合床处理后，再经 0.2 μm 微孔滤膜过滤来制取。

②二级水。用于无机痕量分析等试验，如原子吸收光谱、等离子发射光谱、原子荧光等分析用水。

二级水可用多次蒸馏或离子交换等方法制取。

③三级水。用于一般化学分析试验，但不包括 COD、BOD、TOC 等的测定。

三级水可用蒸馏或离子交换等方法制取。

（4）规格：实验用水的质量要求见表 1-1。

表 1-1　实验用水的质量要求

项目	一级	二级	三级
pH 值范围（25℃）			5.0～7.5
电导率（25℃）/（mS/m）	≤0.01	≤0.10	≤0.50
可氧化物质（以 O 计）/（mg/L）		≤0.08	≤0.4
吸光度（254nm，1cm 光程）	≤0.001	≤0.01	
蒸发残渣（105±2℃）/（mg/L）		≤1.0	≤2.0
可溶性硅（以 SiO_2 计）/（mg/L）	≤0.01	≤0.02	

注：1. 由于在一级水、二级水的纯度下，难于测定其真实的 pH 值，因此，对一级水、二极水的 pH 值范围不做规定。

2. 一级水、二级水的电导率需用新制备的水“在线”测定。

3. 由于在一级水的纯度下，难以测定可氧化物质和蒸发残渣，对其限量不做规定，可用其他条件和制备方法来保证一级水的质量。

（5）取样和贮存：

①容器。各级用水均使用密闭的专用聚乙烯容器。三级水也可使用密闭的、专用的玻璃容器。

新容器在使用前需用盐酸溶液（20%）浸泡 2～3 d，再用待测水反复冲洗，并注满待测水浸泡 6 h 以上。

②取样。按 GB 6682—92 规定进行试验，至少应取 3 L 有代表性的水样，取样前用待测水反复清洗容器，取样时要避免沾污，水样应注满容器。

③贮存。各级用水在贮存期间，其沾污的主要来源是容器可溶成分、空气中的二氧化碳和其他杂质的溶解，因此，一级水不可贮存，应在使用前制备。二级水、三级水可适量制备，分别贮存在预先经同级水清洗过的相应容器中。

各级用水在运输过程中应避免沾污。

2. 实验室用水的检验

（1）可氧化物质：量取 1 000 ml 二级水，注入烧杯中，加入 5.0 ml 硫酸（20%），混匀。量取 200 ml 三级水，注入烧杯中，加入 1.0 ml 硫酸（20%），混匀。

在上述已酸化的试液中，分别加入 1.00 ml 高锰酸钾标准滴定溶液［（1/5 $KMnO_4$）=

0.01 mol/L]，混匀。盖上表面皿，加热至沸腾并保持 5 min，溶液的粉红色不得完全消失。

（2）吸光度：将水样分别注入 1 cm 和 2 cm 吸收池中，于 254 nm 处，以 1 cm 吸收池中的水样为参比，测定 2 cm 吸收池中水样的吸光度。

如仪器的灵敏度不够时，可适当增加测量吸收池的厚度。

（3）蒸发残渣：量取 1 000 ml 二级水（三级水取 500 ml），将水样分几次加入旋转蒸发器的 500 ml 蒸馏瓶中，于水浴上减压蒸发（避免蒸干），待水样最后蒸发至约 50 ml 时，停止加热。

将上述预浓缩的水样，转移至一个已于 105±2℃恒重的玻璃蒸发皿中，并用 5～10 ml 水样分 2～3 次冲洗蒸馏瓶，将洗液与预浓缩水样合并，于水浴上蒸干，并在 105±2℃的电烘箱中干燥至恒重。残渣质量不得大于 1.0 mg。

（4）可溶性硅：

①试剂：

二氧化硅标准溶液（1 ml 含有 0.01 mg SiO_2），量取 1.00 ml 二氧化硅标准溶液（1 ml 含有 1 mg SiO_2），于 100ml 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，转移至聚乙烯瓶中，现用现配。

钼酸铵溶液，称取 5.0 g 钼酸铵$[(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O]$，加水溶解，加入 20 ml 硫酸（20%），稀释至 100 ml，摇匀，贮于聚乙烯瓶中，发现有沉淀时应弃去。

草酸溶液（50 g/L），称取 5.0 g 草酸，溶于水并稀释至 100 ml，贮于聚乙烯瓶中。

对甲氨基酚硫酸盐（米吐尔）溶液，称取 0.2 g 对甲氨基酚硫酸盐，溶于水，加 20.0 g 焦亚硫酸钠，溶解并稀释至 100 ml，摇匀，贮于聚乙烯瓶中，避光保存，有效期两周。

②操作：量取 520 ml 一级水（二级水取 270 ml），注入铂皿中，在防尘条件下，亚沸蒸发到约 20 ml 时停止加热，加 1.0 ml 钼酸铵溶液，摇匀，放置 5 min，加 1.0 ml 草酸溶液，摇匀，放置 1 min，加 1.0 ml 对甲氨基酚硫酸盐溶液，摇匀，转移至 25 ml 比色管中，稀释至刻度，摇匀。于 60℃水浴中保温 10 min，目视观察，溶液所呈蓝色不得深于标准比对溶液。

标准比对溶液的制备是取 0.50 ml 二氧化硅标准溶液，用水样稀释至 20 ml，与同体积试液同时、同样处理。

（5）pH 值的测定：参见 GB 6920—86 玻璃电极法。

（6）电导率的测定：

①仪器：

用于一级、二级水测定的电导仪：配备电极常数为 0.01～0.1 cm^{-1}的“在线”电导池，并具有温度自动补偿功能。若电导仪不具备温度补偿功能，可装“在线”热交换器，使测量时水温控制在 25±1℃，或记录水的温度，进行换算。

用于三级水测定的电导仪：配备电极常数为 0.1～1 cm^{-1} 的电导池，并具有温度自动补偿功能。若电导仪不具备温度补偿功能，可装恒温水浴槽，使待测水样的温度控制在 25±1℃，或记录水温度，进行换算。

②操作步骤：按电导仪说明书安装调试仪器。

一级、二级水的测量：将电导池装在水处理装置流动出水口处，调节水流速，赶净管道及电导池内的气泡，即可进行测量。

三级水的测量：取 400 ml 水样于锥形瓶中，插入电导池后即可进行测量。

③注意事项：测量用的电导仪和电导池应定期进行校验。

1.2.4 实验用水的贮存

贮存容器（包括导出管）应注意防止溶出物质可能的沾污，玻璃容器可出现钾、钠等离子的溶出物，聚乙烯容器则会有微量有机物溶出，乳胶管曾发现溶出微量的酚类化合物。

容器使用前应以水（及酸）浸泡，并充分洗净后备用。在使用一段时间后亦需再做清洗。

水不宜久贮，否则，除容器壁的溶出物外，还可发生气体及其他可挥发物质的溶入、灰尘的落入等，导致电导率增加，实验的空白值增高。

1.3 化学试剂

化学试剂是监测分析中不可或缺的要素，其纯度对分析结果影响很大，使用不当会造成浪费，因此，应了解试剂的质量、规格，正确合理地选择和使用，并妥善保管。

1.3.1 试剂的质量规格

我国国家标准根据试剂的纯度和杂质的含量，将其分为 4 个等级，见表 1-2。

表 1-2 试剂的等级分类

级别	名称	符号	标签颜色	应用范围
一级	优级纯或保证试剂	GR	绿	精密分析研究
二级	分析纯或分析试剂	AR	红	精密定性、定量分析
三级	化学纯	CP	蓝	一般分析和教学
四级	实验试剂	LR	黄或其他颜色	一般化学制备

除上述外，根据不同要求，还有其他规格：

（1）高纯试剂。这是根据特殊需要而要求试剂杂质含量比保证试剂低 2～4 个或更多的数量级，这些产品是用成本非常高的方法生产出来的，并采用了特别精细的包装措施，亦有称超纯、特纯、光谱纯等。

（2）基准试剂。主要指用于滴定分析中的基准物质，可直接用来配制标准溶液，其含量在 99.95%～100.05%。

（3）pH 基准试剂。用于配制 pH 标准缓冲溶液。

（4）色谱纯试剂。用作色谱分析的标准物质。

（5）其他。指示剂、生化试剂、生物染色剂以及某些专用试剂等。

其他国家生产的化学试剂，分别有不同的规格标准。如美国有美国化学会（ACS）分析试剂；英国 BDH 公司、霍普金和威廉公司的“阿纳拉实验室用化学品的标准”；德国默克公司（E. Merck），以该公司出版的《化学试剂纯度分析》为依据的“默克”标准

等。这些标准中要求的纯度和杂质含量均不一致，在试剂的标签上都有详示，使用前应作详细了解。

1.3.2 试剂的选用

1. 选用原则

（1）纯度与工作要求的关系。应根据不同的工作要求选用不同等级的试剂。如痕量分析要选用较高级别的试剂，以降低空白值和避免杂质的干扰，一般分析则选用二级试剂即可。总之，过高的规格要求会造成不必要的浪费。一般说来，纯度高的试剂，其制备手续是十分复杂的，因此价格昂贵，只在确实需要时才使用。

（2）进行同一实验中所用的各种试剂的纯度要匹配（所用的纯水和器皿的洁净程度亦要相匹配）。

（3）使用不稳定试剂时，应注意试剂的生产时间和批号、包装质量等，保存时间过长的试剂有时只能降级使用，甚至废弃。

2. 使用注意事项

（1）取用试剂前，要认明标签，对分子式、含量及杂质情况确认无误后方可取用。

（2）检查外观有无异常，必要时需经检验合格后再用。我国颁布有化学试剂产品国家标准及行业（专业、部颁）标准，包括分子式（或示性式、结构式）、相对分子质量、性状、规格、试验及检验规则、包装及标志，可作参考。另外，还应注意不同厂家的同一级别、同一厂家的不同批号，有时亦会存在差异。

（3）注意防止沾污的发生。瓶盖（塞）取下不随意乱放，取完试剂后随即盖好，不“张冠李戴”。取用固体试剂用干净的角匙，一瓶一匙，用后立即洗净，晾干备用。遵循“只出不进，量用为出”的原则，已取出的多余试剂，不要倒回原瓶内，因此，要用多少取多少。液体试剂应先倾倒入洁净、干燥、合适的容器中（除氢氟酸外，均可使用玻璃烧杯或量筒），再定量分取，不宜将吸管直接插入试剂瓶中，倾倒时瓶签纸应在上方。

（4）取用易挥发的试剂，应在通风柜内进行，保持室内空气清洁；使用剧毒化学品，应严格遵守有关安全规定。

（5）取用具腐蚀性的试剂，如硝酸银、苯酚、氢氧化钾、氢氧化钠、过氧化氢等时，应注意保护眼睛和皮肤。

（6）试剂用毕，及时放回原处。

1.3.3 试剂的保管

（1）存放试剂应有专门的处所（贮藏室），宜阴凉、干燥、避光，通风良好，防鼠，远离火种及热源。实验室内一般仅贮放极少量随时需用的试剂。

（2）试剂应有专人负责管理，管理人员应熟悉其腐蚀、易燃、易爆、不稳定性和

剧毒等性质以及空气（氧、二氧化碳、水分、微生物）、温度、光线等因素对试剂的影响。

（3）贮藏试剂的贮藏室应定期清洁整理，检查瓶签是否完好，字迹是否清楚，如有脱落应及时贴好，如有损毁则应照原样补全并贴牢；遇有瓶裂、盖裂以及变色、潮解、混浊及沉淀等异常情况发生，应及时处理；对瓶签模糊不清或已失落的试剂，在未确凿证实之前，决不取用。

（4）室内应排列有序地放置坚固结实的试剂架及试剂橱，橱及架的搁板应刷以耐腐蚀油漆，并便于清洗。橱内可做阶梯状搁板，便于试剂取放。

（5）根据不同的理化性状，分类存放。固体与液体，氧化剂与还原剂，酸与碱，挥发与不挥发，易燃易爆、剧毒及腐蚀性等，应区别对待，并附有编号和清单，便于查找和取用。

强腐蚀性、比重较大的酸类（硫酸、硝酸、盐酸、磷酸、氢氟酸等）可着地放置于原包装木箱内，或放于试剂架的底层。

高氯酸、发烟硫酸应单独分别贮放。两者通常在玻璃瓶外套有带盖的塑料罐，中间衬以碎的阻燃泡沫。纯高氯酸遇有机物易爆炸，市售品浓度多为 70%。发烟硫酸在室温较低时，可凝固，遇水可发生剧烈反应，甚至爆炸。冰乙酸虽无爆炸危险，但室温较低时可结冰，应注意瓶裂。氨水宜在较低室温存放，如夏季室温较高，开启使用时极易喷溅伤人。盖（塞）密合性较差时，如与盐酸混合存放，则瓶口会出现大量氯化铵而影响使用。有机溶剂，尤其如乙醚、丙酮、低沸点石油醚类等，应密塞置于阴凉通风处。贮存地下室应注意通风，防止因蒸气累积而引发事故。

一般固体试剂通常可按钾盐、钠盐、铵盐、有机酸（固体）、其他金属盐类摆放，以便于取用。

易潮解或受潮后易变质的试剂，如有机显色试剂等，可贮存在带干燥剂的干燥器内。

具挥发性的固体试剂，如碘，除密塞封口外，应单独存放，置于小的干燥器内。

供作标准物质的基准试剂、色谱试剂、光谱试剂等，应单独存放。此类物质数量较少，可归类置于干燥器内。

剧毒化学试剂，如氰化钾、三氧化二砷、汞盐、氯化钡等，应有专柜并加锁，按规定领用。

应注意，某些试剂常温或温度稍高时是液体，而室温较低时变为固体，如苯酚，在转相时易引起瓶裂而外渗。

（6）试剂规格相同而数量在两瓶以上时，应按生产日期，先进先出，用完一瓶，再开一瓶。

（7）贮藏室应有一定的安全防护措施，如灭火器、贮砂箱、贮水桶等，以备急需。

1.3.4 试剂及标准溶液的配制和使用

1. 配制原则

以固体、液体或气体（经吸收）试剂经水或其他溶剂溶解（或稀释）而成的溶液统

称为试液，以供分析测试时使用。其配制原则如下：

（1）根据分析准确度要求，选用合适的级别，如普通试液则用二级（分析纯）即可，配制不再经标定的标准溶液，则通常以优级纯或基准试剂级。

（2）稀释用溶剂（水或有机溶剂）的级别应与试剂级别相匹配。

（3）根据需要适量配制，贮存时间不宜过长。

（4）普通试液多为百分浓度，因此可用扭力托盘天平称量，并用量筒定容，而标准溶液的配制则需以感量为 0.1 mg 的天平称量，并用容量瓶定容。为保证准确度的有效位数，注意必须称足一定量。

（5）注意选择合适的贮存试液的容器，避免容器对试液的影响（容器的吸附及溶出作用）。容器的盖（塞）与容器应有良好的密合性。对需要避光的试液应使用棕色容器或外包以黑纸。

2. 配制试液的注意事项

（1）取用试剂时，首先应核对瓶签上的记载与所需是否吻合，如分子式是否含结晶水和结晶水的多少。检查封装是否严密，试剂有无异常。

（2）对于称量用容器，配制一般试液可用蜡质称量纸，标准溶液以及称量易潮解、具腐蚀性的试剂时，则应以称量瓶或表面皿（或小烧杯）为宜，避免沾污或损失。

（3）当试剂溶解时，如发生放热或吸热反应，则前者可用水冷却，后者以温水浴加热，然后与室温平衡后，再定容装瓶。配制硫酸溶液，必须在烧杯内不断搅拌，将硫酸沿杯壁徐徐注入水中。

（4）对特定的专用试剂，如纳氏试剂，应注意规范操作，否则会影响反应灵敏度和试液的稳定性。

（5）对难溶性固体试剂的溶解，最好利用磁力搅拌器，并在烧杯中进行，上盖以表面皿。

（6）容量瓶通常仅作为稀释定容之用。对于金属标准溶液和用有机溶剂配制的有机物标准溶液，由于其配制量较少，可使用容量瓶作为保存容器，且其瓶塞的密闭性应较好，但必须专用，并定期清洗。

（7）配制试液时如有刺激性气体产生，则必须在通风柜内进行操作。

（8）配制试液必须详细记录，以备查考。配制完毕，应立即贴上瓶签，注明试液名称、浓度（及溶剂）、配制日期及配制人。专用试剂则应在瓶签上注明以免混用（如不同用途的氨性缓冲液）。

（9）使用时应检查试液有否出现异常，如变色、混浊、沉淀等，如已变质，应弃去重配。

（10）分取试液前，通常需要摇匀，以保证试液浓度的均匀性，但有的试剂（如纳氏试剂等），则不应摇匀，而取上清液供用，应加以注意。

普通试液亦可用吸管移取，但必须洁净干燥，避免沾污；反复吸取同一试液时，避免试液倒流至吸管口而影响第二次吸取。

标准溶液应使用精度合适的吸管吸取。如从冰箱中取出，则应恢复到室温后再吸取。

（11）试液取用完毕，应立即密塞，并放归原处。

（12）当发现分析测试异常，如空白值偏高、校准曲线斜率偏高或偏低，甚至显色反应不显色时，应根据所出现的情况，分别检查所用试液及标准溶液。如属空白值偏高，则除检查器皿的洁净度和实验用水的质量外，可以重新配制所用试液，然后逐个以新配试液替换原有试液，寻找原因：反应不显色常常是由于某一试液失效或改变了实验条件（如 pH 值等变化）所致；斜率的改变应注意标准溶液浓度的变化，以及其他实验条件诸如温度等因素。对于标准溶液浓度的检查，可以重新配制标准溶液与原有的进行比对，亦可以采用市售商品标准溶液进行比对，比对操作应注意两种浓度应相近，各分别移取 3～5 份交替排列，然后进行平行测定，检验分析结果，必要时作统计分析处理，判定是否存在差异。

3．试液的保存

诸多因素可以影响试液的保存：

（1）试剂本身的理化性质。如氯化钠、硫酸钾等的溶液十分稳定，而硫化钠、次氯酸钠溶液则反之。有机试剂亦是如此，如硝基苯比苯胺稳定。

（2）某些试液本身不甚稳定，但在加入保存剂后，则稳定性大有改善。如铜、铅、锌及镉等的水溶液，在加入硝酸使 $pH<2$ 时，由于避免了氢氧化物的产生及瓶壁的吸附，变得比较稳定；又如汞的溶液在加入硝酸和重铬酸钾后，可贮存较长时间。

（3）标准溶液浓度的影响。苯酚、氰化钾标准溶液，浓度为 1 mg/ml 时，较为稳定，而浓度为 1 μg/ml 时，则需现用现配。

（4）配制用水的纯度的影响。亚硝酸钠用无氧水配制，稳定性增加；氰化钾用无二氧化碳水配制，可延长保存时间。

（5）保存温度与使用频次的影响。冰箱内冷藏往往使保存期延长；频繁地开瓶使用，难免受空气和其他各种蒸气的影响，增加了不利于保存的因素。

（6）配制方法的正确与否，亦是一个因素。如测氨用的纳氏试剂，配制不当，则放置不到一个月就会产生很多沉淀，灵敏度降低。

（7）根据计量认证的相关规定，试剂应存放于试剂瓶中，但标准溶液，无论是贮备液还是使用液以及标准系列，以配制时使用的容量瓶存放为宜。这是因为容量瓶本身密闭性良好，如果转移至试剂瓶中，则易发生沾污导致浓度变化。

（8）关于试剂标签，应包括试剂名称、浓度、介质、配制人和配制日期。有人认为还应包括有效期，但由于配制浓度不同、介质不同，有效期也不可能相同。如 Pb、Cd 的标准系列，如果是 mg/L 级且加酸至 1%，至少可使用 3 个月以上，如果是 ng/L 级且加酸至 $pH\leq 2$，则有效期只有一周。

综上所述，影响试液稳定性的因素很多，无法一概而论，各种资料所介绍的允许保存的最长时间，初始多以实验为依据，而后则多为转载，由于实验室条件差异较大，因此仅能作为参考。关键应是本实验室在实践过程中，不时地进行比对、校核，从而了解贮存过程中浓度的改变，积累经验，以确定本实验室中各种试液和标准溶液的有效保存时间。

1.4 气体钢瓶及其使用

1.4.1 概述

气体钢瓶是贮存压缩气体的高压容器，其容积一般为 40～60 L，最高工作压力为 15 MPa（150 atm），最低的也在 0.6 MPa（6 atm）以上，标准高压气体钢瓶是按国家标准制造而成，在钢瓶肩部应有下述标记，即：制造厂、制造日期、气瓶型号及编号、气瓶重量、气体容积、工作压力、水压试验压力、水压试验日期及下次送检日期等。

由于气体钢瓶压力很高，有的气体有毒或易燃易爆，为了确保安全，避免各种钢瓶相互混淆，应按规定在钢瓶外面涂上特定的颜色，写明瓶内气体的名称。各种气体钢瓶的标志见表 1-3。

表 1-3 各种气体钢瓶的标志

气体类别	瓶身颜色	标字颜色	字样	腰带颜色
氮气	黑	黄	氮（N_2）	棕
氧气	天蓝	黑	氧（O_2）	
氢气	深绿	红	氢（H_2）	红
压缩空气	黑	白	压缩空气	
乙炔	白	红	乙炔（C_2H_2）	绿
粗氩气	黑	白	粗氩气	白
纯氩气	灰	绿	纯氩气	

1.4.2 钢瓶使用注意事项

1．注意事项

（1）钢瓶必须定期送有关部门检验，检验合格的才能充气。充一般气体的钢瓶 3 年内必须送检一次，充腐蚀性气体的钢瓶每两年送检一次。

（2）搬运钢瓶时，要戴好钢瓶帽和上、下两个橡皮腰圈，轻拿轻放，不可在地上滚动、撞击、摔倒或激烈振动，以防发生爆炸。放置和使用钢瓶时，必须用架子或铁丝固定住。

（3）钢瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源的地方，通风良好，避免明火和阳光暴晒。钢瓶受热后，气体膨胀，瓶内压力增大，易造成漏气，甚至爆炸。可燃性气体钢瓶与氧气钢瓶必须分室存放。氢气钢瓶最好放置在大楼外的专用小间，以确保安全。

（4）使用钢瓶，除二氧化碳、氨气外，一般要用减压阀。各种减压阀中，除氮气和氧气的减压阀可相互通用外，其他的只能用于规定的气体，以防爆炸。安装减压阀必须仔细旋妥，通常旋进 7 圈螺纹（俗称吃 7 牙）。易发生聚合反应的气体（如乙炔、乙烯）必须规定储存期限，避免久贮。

（5）可燃性气体，如氢气、乙炔等，钢瓶的阀门是“反扣”（左旋）螺纹，即逆时

针方向拧紧；非燃性或助燃性气体，如氧气、氮气等，钢瓶的阀门是“正扣”（右旋）螺纹，即顺时针拧紧。

（6）绝不可将油、脂或其他易燃物、有机物沾在氧气钢瓶上，特别是阀门嘴及减压阀处，也不得用棉、麻等物堵漏，以防燃烧引起事故。

（7）要注意保护好钢瓶阀门。开关阀门时，首先弄清方向，再缓慢旋转，否则会使螺纹受损。开启阀门时，人应站在减压阀的另一侧，以防减压阀冲出被击伤，每次用后应完全关闭阀门。

（8）贮存可燃性气体的钢瓶要有防回火装置。有的减压阀已有此装置；也可在气体导管中填装细铁丝网防止回火；在导气管路中加接液封装置也可有效地起到保护作用。

（9）不得将钢瓶内的气体全部用完，一定要保留 0.05 MPa 以上的残余压力（减压阀表压）。可燃性气体（如乙炔）应剩余 0.2～0.3 MPa，氢气应保留 2 MPa，以防重新充气时发生危险。钢瓶要随用随关，勤检查。

（10）一旦发生阀门漏气，应立即将钢瓶移至室外，以防在室内发生事故。

2. 氧气钢瓶使用示例

装好氧气减压阀，使用前，逆时针方向转动减压阀手柄，直至最松位置，此时减压阀关闭。开启钢瓶阀门，高压表读数指示钢瓶内压力。用肥皂水检查减压阀门与钢瓶连接处是否漏气，如不漏气，即可顺时针旋转手柄，减压阀门即开启送气，直至达到所需压力时，停止转动手柄。停止用气时，先关钢瓶阀门，让气排空。当高压表和低压表均指到“0”时，逆时针转动手柄到最松位置，此时减压阀重新关闭。否则，在下次开启钢瓶阀门时，将使高压气体直接冲入充气体系，轻则冲坏设备，重则发生爆炸，还会使减压阀门失灵，致使其失去调节压力的作用。

3. 氢气和乙炔气使用注意事项

（1）氢气。若从钢瓶中急剧地放出，即使没有火源存在，有时亦会着火。氢气和空气混合物的爆炸范围很宽，当含氢气 4.0%～75.6%（体积比）时，遇火即会爆炸。因此，氢气要在通气良好的地方使用，或用排气筒尽量地把室内气体排到室外。

（2）乙炔。极易燃，且燃烧温度很高，有时还会发生分解爆炸。乙炔与空气混合时的爆炸范围为含乙炔 2.5%～80.5%（体积比）。因此，要严禁烟火，防止漏气。

1.5 环境标准物质和质控样品的应用

1.5.1 环境标准物质的应用

标准物质是指一种或多种足够均匀并很好地确定其特性量值的材料或物质，常用作校准测量仪器、评价测量方法、确定材料量值的测量标准，以及实验室和人员的分析考核标准。

我国已研制出标准气体、水中痕量有机及无机物、土壤、河（海）底沉积物、生物、

煤飞灰以及有机污染物等百余种环境标准物质。

1．标准物质制备的复杂性

我国的标准物质分为国家一级标准物质和二级标准物质两级，后者为工作标准物质，在环境监测中应用较多，其准确度要求低于前者。研制一个标准物质是十分耗时费力的，要求的条件亦是十分苛刻的。

以制备水质凯氏氮标准物质为例：

（1）制备：

①确定浓度水平：根据环境质量标准和标准方法的测定范围而定。

②实验条件：除分析仪器和消解蒸馏装置外，天平和玻璃量器需经计量检定部门检定合格，稀释用水为高纯水；100 级的超净工作间；容器为 20 ml 无色硼硅安瓿瓶。

③样品制备：准确称取一定量的氨基乙酸（有机氮）和氯化铵（氨氮），以高纯水溶解稀释并定容混匀，装于安瓿瓶中，封口，立即高温高压灭菌。贴上瓶签，室温避光保存，即得浓标准样品。使用时，以 10 ml 单标线吸管移取 10.00 ml 于 1 000 ml 容量瓶中，稀释并定容。

④确定配制值：由计算求得。

⑤氨基乙酸转化试验：经消解、蒸馏、测定，取 6 份平行样分析结果的平均值，以说明称量值可作为样品配制值。

（2）样品的定值：

①由 8 个实验室采用统一的分析方法进行协作定值，然后对每一组定值数据用 Dixon 检验法进行一致性检验；对各定值数据组的均值以 Grubbs 检验法进行一致性检验；对各定值数据的标准偏差，用 Cochran 检验法进行最大方差检验，剔除离群值。

②标准值不确定度：用 t 检验法对配制值与定值结果的总均值进行一致性检验，当在 95%的置信区间内无显著性差异时，可以用定值结果的总均值作为标准值。以样品总均值的标准偏差的 2 倍作为样品的不确定度。

（3）均匀性检验和稳定性检验：

①均匀性检验是随机抽取一定数量的样品，采用高精密度的试验方法，在同样的实验条件下进行测定，并用 F 检验法对样品瓶间、瓶内（每瓶测定 3 次）测定结果进行方差检验，在 95%的置信区间内无显著性差异，则证明是均匀的。

②稳定性检验则是从配制标准样品的当天开始，每隔一段时间对该样品进行检测，当其测定结果的偏差不超过测试定值的精密度（样品的不确定度）时，则认为该样品在试验期间是稳定的。

2．应用中应注意的问题

（1）从上述例子中可以看出，标准物质的标准值和不确定度的定值是采用了准确可靠的分析方法，由多个具有定值能力的实验室协作测定求得的总均值和 2 倍的总均值的标准偏差而获得的。在实际应用时，不同的分析方法及实验室条件会影响分析结果的准确度和精密度。因此，在使用标准物质时，不能一概都按不确定度的范围来评判测量结果的准确性是否符合要求，而应该按照实际工作的质量要求、测量水平等多方面因素来

规定其合适的范围，必要时应对不确定度值做适当展宽。

（2）另一方面，环境样品的待测组分的形态和价态多样，浓度范围很大，基体又极为复杂，而标准物质很难做到一致，尤其是基体影响。因此，在以标准物质测试结果比对实际样品时，必须考虑两者之间存在差异的因素。

（3）根据测定工作本身对准确度的要求，选用不同级别的标准物质。作为一般的实验室质量控制，使用二级标准物质已能满足要求。

（4）在购买标准物质时，应清楚了解保存条件、使用有效期限以及标准物质的量值特点、化学组成、最小取样量和标准值的测定条件等。

（5）必须在测量系统稳定、测试条件可控的状态下，才可使用标准物质，以获得质量可靠的结果。

1.5.2 质控样品的应用

质控样品主要用于实验室内部及协同（或所属）实验室之间的质量控制。由监测站质量管理部门的专门、独立的实验室进行制备。水质质控样品是用得最多的，它易得、经济，可以根据实验需要，随时调整待测物浓度和基体变化。

水质质控样品的制备，在各个方面都需严格要求。实验用水通常通过将去离子水再蒸馏制取；待测物和基体组分取用一级或二级试剂；天平和玻璃量器均经计量检定合格；分装用容器采用玻璃安瓿瓶（氟化物用聚乙烯瓶），并经充分清洗，最后用水蒸气冲洗，干燥；灌装后封口、灭菌，以利保存。其浓度值多采取配制值，或以二级标准物质比对，其要求低于二级标准物质。

水质质控样品较多的应用在校准曲线的检查，或者在水样测定的同时，带上质控样品分析，以了解分析的受控状态。

第二章　监测分析操作基本技术

2.1 概述

环境监测分析，无论是样品的前处理及其后的化学反应或仪器测量，通常是由各种单一的操作组合来完成的。这些操作包括器皿的选用和洗涤、天平和量器的使用、溶解和稀释定容、干燥、恒重、灼烧、蒸馏及萃取等。以水质分析中挥发酚的测定为例，其操作组合包括了标准溶液的配制和标定中的称量、溶解和稀释、容量瓶和吸管的使用、滴定操作、样品的量取、蒸馏、显色、萃取和吸光度的测量，由此可知，挥发酚的测定就由 10 个基本操作的组合来完成。不正确和不规范的操作，常常是造成实验失误的根源。其间，或发生沾污，或导致损失，或干扰物未能完全去除，甚至还可能发生仪器设备的损坏和危及人身安全等问题。上面列举的挥发酚测定的 10 个基本操作中，只要有一个操作失误，就可能对结果产生严重影响。因此，监测分析人员应重视并正确掌握众多的操作技术，苦练基本功。

以下将对环境监测分析中经常遇到的分析操作技术作一概略阐述。

2.2 实验室各种器皿的选用和洗涤

2.2.1 器皿的选用

1. 玻璃器皿

（1）分类：按材质和用途不同，通常有硬质玻璃、软质玻璃、中性玻璃和其他专用玻璃。

硬质玻璃如国产的 GG-17，为高硼硅玻璃，含 SiO_2 约 80%，并含 11%～12%的硼砂，可耐较高温度和较大温差，多制成加热用的器皿，且具有耐腐蚀、耐电压和抗击性好等优点，用于制作烧瓶、烧杯及蒸馏瓶等。

软质玻璃由石英砂、长石、纯碱、石灰石等主要原料制成，主要成分为 SiO_2、CaO、K_2O、Al_2O_3、Na_2O、B_2O_3 等，除透明度好外，其他性能指标均不如硬质玻璃。多加工为不需加热的器皿，如试剂瓶、漏斗及各种量器。

（2）使用玻璃器皿的注意事项：

①玻璃存在着吸附和溶出的性能。前者对分析可造成损失，后者则可造成沾污。吸

附和溶出与多种因素有关，如所贮液体的离子浓度、离子性质、pH 值等，但与玻璃性质亦有一定关系，如原料中含砷、锌过高，可因溶出而影响分析结果，此外，可溶出的其他离子还有钾、钠等。

②碱性溶液可浸蚀器壁，因此，碱液不宜久贮或在高温下较长时间进行煮沸。具玻璃塞的玻璃瓶不能贮存碱性液体，否则可能因化学反应或发生咬合而无法开启。

③玻璃器皿不宜承受剧烈的温度变化和加热不均匀现象。厚壁玻璃器皿通常不宜加热，且不能在其中进行放热反应操作。

④不能将玻璃器皿置于马弗炉中进行加热、灼烧。

⑤玻璃器皿不能用于贮放氢氟酸，亦不能作为碱的熔融之用。

⑥薄壁器皿不得用于贮藏浓酸。

⑦除标准口外，凡带磨口的器皿，如需要拆卸放置或洗涤时，必须做好标记，以免混配而影响密合性。

⑧注意易碎物品的特性，洗涤时应避免与硬物相互碰撞，清洗晾干后，应置于专用橱（柜）内，并防尘保存。

2. 瓷质器皿

瓷质器皿的耐化学腐蚀性能较玻璃为强，亦较坚固，具有较小的膨胀系数，能耐高温灼烧，至 1 200℃亦不改变质量。但这些优点与其表面涂釉的质量有关，如质量较差，则一经灼烧可发生表面釉质剥落。

使用时应注意避免温度的骤然变化和加热不均匀现象，以防破裂。蒸发皿仅用于液体的蒸发，不宜供灼烧，灼烧应使用瓷坩埚，通常温度不宜超过 900℃。瓷质器皿不宜用于碳酸钠或其他强碱性物质的熔融，也不能用来处理氢氟酸。

3. 石英器皿

石英具有极强的抗化学腐蚀能力，其膨胀系数极小，因此，即使烧到赤热的程度，投到冷水中也不会破裂，加热到 1 200℃也不会熔化。因其不像玻璃中含有金属杂质，故亦可用来制作蒸馏器，以获得无金属离子的蒸馏水。

使用时应注意石英比玻璃还脆，更易损坏。此外，受碱的侵蚀与玻璃相似，故不适于做碱的处理，亦不能用来处理氢氟酸，与磷酸共热至 400℃以上亦能被腐蚀。石英价格高出玻璃许多，应谨慎选用。

4. 铂制器皿

铂具有极高的熔点（1 770℃），在空气中即使烧至很高的温度，亦不被氧化，也不发生任何改变。它具有极强的抗化学腐蚀性，在空气中也不吸收水分，另外，它又是极好的导热体，故在灼烧和熔融上使用更为方便。

铂坩埚主要用于碳酸钠或碳酸钾的熔融及氢氟酸的处理。

纯铂很软，常用的铂坩埚是铱或铑的合金。鉴于铂的价格昂贵，在未充分了解使用方法和注意事项之前，绝对不可随意使用，以防造成不应有的损失。

使用时应严格遵守下述要点进行操作：

（1）铂器皿质软，使用时不应使其变形或用较硬的器具（如搅棒）摩擦边壁，以防损伤。

（2）不应与其他金属接触，即只能架于铂或陶土制的三角架上，取时亦只能使用尖端带有铂套的坩埚钳，对不知其组成的试样绝不可用铂器皿进行灼烧或其他处理。

（3）王水和游离卤素等氧化剂，冷时即对铂有侵蚀作用，热的氧化铁也有类似的作用，故都应避免与铂器皿接触。

（4）硫、磷、砷、锑、锡、铅、汞等都能与铂发生反应，生成脆性物质，故此类金属或其化合物不能在铂质器皿中进行处理。

（5）碳是对铂极为有害的物质，故进行各种有机物、灰尘或滤纸等的灼烧时，需先在较低的温度下，使之灰化或先采取措施除去。灼烧时，也应注意不可与还原焰接触，因为火焰亦可以分解出碳。当高温赤热时，碳易与铂生成脆性合金（碳化铂），硅亦有类似的作用，故灼烧二氧化硅时，也需注意到其可能还原成硅而产生的影响。

（6）经长久使用后，铂器皿常有“重结晶”现象而失去光泽，如继续使用下去，有可能损坏，故在使用后，需用滑石粉（加水少许，调湿成浆糊状物）擦拭，使其光泽复原后洗净保存。

（7）严重污染时，如内壁生有斑点，可置硫酸氢钾于坩埚中，浸没斑点，加热至约700℃，使其熔融成液体状，即可洗去内壁色斑。

（8）当熔融含碳试样导致内壁变黑时，千万不可磨去，应加 $K_2S_2O_8$ 在马弗炉中熔融后，迅速打开炉门，冷空气会使熔块开裂，黑状物即可除去。

（9）当变形严重或遭损坏而无法再用时，可送有关加工单位重新复制。

（10）铂坩埚使用前后均应由保管人和使用人共同称重并签字。

5. 镍器皿

镍在空气中加热易被氧化，所以镍坩埚不能作为沉淀的灼烧和最后称量用，仅能做一般的熔融处理，其优点是对碱性物质的抗腐蚀能力极强，并耐高温，故广泛用于过氧化钠或氢氧化钠的熔融，是目前测定土壤、农作物中氟化物的最佳碱熔器皿。

使用时应注意：

（1）在高温时镍器皿遇到任何硫化物都极易脆裂而损坏。

（2）熔融的铝、锌、锡、铅、汞等金属，易使坩埚变脆。对于汞盐、硼砂等不可在镍坩埚中灼烧。

（3）虽然纯镍的熔点可高达 1 400℃以上，但用镍坩埚熔融试样时，当温度超过900℃，灼烧时间又较长的情况下，就极易损坏，故宜在更低些的温度下（约700℃）进行。

（4）新的镍坩埚在使用前应作钝化处理。

6. 聚四氟乙烯类器皿

常用的材质有聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯等。

这类材质具有绝缘、能耐受撞击和耐碱腐蚀等优点，常被用来贮存碱液、氢氟酸等试剂以及作为某些项目测定时采集水样用的容器。

聚四氟乙烯的使用温度在－195～180℃之间，在此温度下不会被任何溶剂所溶胀。

在温度高于250℃时，聚四氟乙烯则开始分解。

聚四氟乙烯类制品多存在热塑性的特点，使用温度不宜过高。塑料的生产工艺特点，在生产时除单体外，还加入一些增塑剂、抗老化剂等有机及无机化合物，因此，有可能溶出一些杂质造成沾污。

塑料器皿表面光洁度远比玻璃器皿低，一旦粘附油类及其他悬浮性物质后，如不及时洗涤，则以后就极难洗净。

2.2.2 器皿的洗涤

分析实验中如使用不洁净的器皿，则由于污物和杂质的存在会产生干扰，甚至导致实验失败，因此，应重视器皿的洗涤。

1. 玻璃器皿的清洗

清洗方法应根据实验要求、污物性质和沾污程度来选用。

一般洗涤方法

玻璃器皿用过后应马上用水冲洗残液，千万不能等残液干涸后再冲洗。然后以软毛刷蘸取少许洗涤剂仔细洗刷内、外面，再反复用水冲洗洁净。对光检查时，皿壁应能被水均匀湿润（不挂水珠，并无条纹），否则需反复洗涤。最后用蒸馏水冲洗 2～3 次。每次冲洗后要将水倒尽，再冲洗第二次。洗毕倒置晾干备用。

使用时应注意：

①毛刷顶部应注意不使铁丝尖裸露，柄部铁丝宜套以软塑管，以防止器皿破损、皿壁划痕及发毛。刷子用后应随时冲洗干净，并挂起。测汞与测 COD、测锌与测硫化物等，不能使用同一套洗刷用具和洗涤剂，避免交叉污染。

②洗涤剂的主要成分多为阴离子表面活性剂，选用时应注意其碱性强度及含磷酸盐时对测定磷的影响。

③器皿当日来不及洗涤时，可先倒去废液，用水冲洗后，浸泡在自来水中，次日再洗。忌用洗涤剂浸泡，以免腐蚀玻璃或洗涤剂粘附而难以清洗。

④新启用的器皿，尤其是软质玻璃，应先在清水中浸泡，再用稀硝酸（或稀盐酸）多次荡洗，然后按一般方法洗涤。

⑤器皿长时间搁置后会沾上油污，使用时应仔细检查有无挂水现象。

⑥去污粉通常用于清洗器皿外壁积垢或各种涂写标记，不宜用于清洗器皿内壁和磨口部分，防止内壁划痕和粘附的去污粉冲洗不净。

⑦除标准口外，各种磨砂接口、活塞、塞子等，均应在洗涤前做好标记，以免混配影响密合性。

⑧不同的皿壁附着物应区别对待。如高锰酸钾反应后的二氧化锰，可用盐酸羟胺或酸性草酸溶液清洗，铁锈和钙盐沉积则可用浓盐酸清洗。

铬酸洗液洗涤法

用重铬酸钾和硫酸配制而成的铬酸洗液，具很强的氧化能力。通常在一般洗涤法不能洗净或无法用一般法洗涤时，可用铬酸洗液清洗。

（1）洗液的配制：

称取研细的工业品级重铬酸钾 20 g，置于 600 ml 烧杯中，加水 40 ml，加微热使大部分溶解后，于通风柜内，将烧杯置于盛水的盆内，在不断搅拌下，沿杯壁徐徐加入浓硫酸（化学纯）360 ml，充分搅拌，使少量未溶解的重铬酸钾完全溶解而得暗红色浓稠液体，冷却后，密闭保存（可利用原来盛装浓硫酸的玻璃瓶）。

注意：若不用热饱和溶液而用重铬酸钾的浓溶液，则会有红色三氧化铬晶体析出。

（2）洗液的使用：

在用洗液清洗前，器皿应先经一般洗涤法清洗并晾干后，方可使用洗液。对较大的容器如容量瓶，可以注入适量洗液，反复转动，使器皿壁与洗液充分接触，放置适当时间，再重复转动；小的器皿可浸泡于洗液中，浸泡时间取决于洗液的质量和器皿的洁净程度，一般为数分钟至数十分钟。

为加强氧化效力，必要时可将洗液稍微加温后使用。

用后的洗液应倒回原瓶内，可继续使用。一旦洗液变为墨绿色（铬已由六价变为三价），则说明其已无氧化能力，将其倒入废液瓶内，待处理。如使用中被稀释，洗液呈橙色，则其氧化能力亦会大大降低。

（3）洗液使用注意事项：

①洗液应防吸潮和防混入水，以免降低酸度和氧化剂浓度，并析出重铬酸盐结晶而影响洗涤效果。不用时应密闭保存。用于清洗吸管时，可将吸管放入高形标本缸或量筒中，用洗液浸泡，缸或筒上加盖，浸泡毕，洗液仍倒回瓶内保存。

②比色皿在洗液中浸泡时间应极短，数秒即可，并立即用水冲洗，避免玻璃粘合面受损。

③洗液具有极强的腐蚀性，应防止溅失，一旦沾上，应立即用水冲洗。

④对粘附有钡盐、铅盐、锰盐及氧化铁类的器皿，不宜用洗液清洗。

⑤用洗液清洗的器皿，易粘附六价铬，必要时可在清洗后，再用温热的稀硝酸溶液浸泡，以除去之。

酸类洗涤法

酸类是指王水（HNO_3∶HCl 体积比为 1∶3）和硝酸、盐酸及其稀溶液，多用来清洗粘附在器皿壁上的金属盐类。测汞时反应瓶壁上粘附的金属盐极易被王水所溶解；管壁上的铁锈、不溶性铜化合物用浓盐酸洗脱很有效；银、铅和钡的盐类，可用热的稀硝酸溶液清洗；铝、锌、钙、镁的盐类，则用盐酸或硝酸均可。王水不稳定，需现用现配。

碱类洗液洗涤法

碱类洗液一般是指浓度在 5%以上的氢氧化钠（或钾）、磷酸三钠或碳酸钠等溶液，用以清除油污。为洗涤油污和有机物沾污的器皿，还可加入适量高锰酸钾或乙醇，配制成碱性高锰酸钾溶液或氢氧化钾-乙醇溶液。

碱类洗液对玻璃具有较强的腐蚀性，不宜浸泡过长时间。各种量器、磨口及垂熔玻璃滤器（烧结玻璃）不宜用碱类洗液清洗。

用碱性高锰酸钾溶液处理的器皿，附着的棕色二氧化锰，可用盐酸羟胺或草酸-盐酸洗液洗脱。

有机溶剂洗涤法

带有油污的器皿，在使用一般洗涤法尚不能清除时，可待其晾干后，用乙醇、乙醚、丙酮、氯仿或甲苯等溶剂进行擦洗或浸泡。

使用有机溶剂应在通风柜内进行，注意防火。

水蒸气洗涤法

这是利用高温水蒸气冲洗器皿壁的方法，在一般洗涤法后进行。用于耐热薄壁容器，有较好的清洗效果。

实验室自制水蒸气发生装置，可利用较大容积的平底烧瓶。除蒸汽导出管外，应同时安装具有缓冲作用的安全管，以防止蒸汽压力过高时发生意外。

操作时注意避免烫伤。

2. 瓷质器皿的清洗

瓷质器皿可参照玻璃器皿的一般洗涤法和酸类洗液洗涤法进行清洗。

研钵的清洗，还可采用放置少量氯化钠或硫酸钠，反复进行研磨，然后用水冲洗，使附着在研钵底部及研杵的杂质得以清除。蒸发皿和坩埚内的污迹，可用浓硝酸或王水洗涤。

3. 聚四氟乙烯类器皿的清洗

聚四氟乙烯类器皿可按一般洗涤法进行，必要时用稀盐酸或稀硝酸浸泡，然后用水反复冲洗，最后以蒸馏水荡洗数次。

带中空管腔的聚四氟乙烯器皿，应十分注意这一部位的清洗，避免因原来贮存的液体和洗涤液的残留而带来沾污。此外，聚四氟乙烯器皿极易吸附洗涤液，清洗时需多次荡洗。

2.3 称量操作及天平的使用

称量是直接使用天平准确计量物料或物体质量的操作。保证称量分析准确度的关键是选择合适的天平和称样量，以及使用正确的称量方法。

2.3.1 天平的选择

1. 台天平和托盘式扭力天平

台天平（药用天平）的分度值为 0.1 g，最大载荷为 200 g，托盘式扭力天平分度值为 0.001 g，最大载荷为 100 g，主要用于一般试剂溶液的配制。后者在称取 1 g 以内的物料时，可以不用加减砝码而通过扭转弹性元件的角度产生平衡扭力，称量结果直接在刻度盘上读取。

天平的平衡位置可通过水平调节螺丝或面板下的平衡砣进行调节。

称量物品应放在称量过的有光蜡纸或表面皿上，潮湿、吸湿或具有腐蚀性的物品应

放在玻璃容器内。

被称量物和砝码应分别放在秤盘的中央，被称量物的质量不得超过天平的最大载荷。所有物体的取放都应在关闭开关旋钮的情况下进行，以免天平受冲击而损坏。

加砝码时，必须从约等于被称量物质量的砝码开始，然后依次加减砝码，直至平衡。

称量完毕，取出被称量物，将砝码放回盒内，并将天平清理干净。

天平及砝码应定期进行计量性能检定。

2. 非自动天平及砝码

平时所称的分析天平在计量检定规程中称为非自动天平，如实验室常用的双盘阻尼电光 TG 328A 型和 TG 328B 型杠杆式机械天平或部分机械加砝码天平。

（1）天平的分级及计量性能指标：

按检定标尺分度值 e 和检定标尺分度数 n，划分为 4 个准确度级别，Ⅰ级为特种准确度级高精密天平，Ⅱ级为高准确度级精密天平。这两个级别又可根据天平的最大称量值与检定标尺分度值之比，细分为 10 小级。实验室分析用天平属于这两级。

对Ⅰ级、Ⅱ级杠杆式机械天平的主要计量性能指标有：标尺分度值，不等臂性误差，示值变动性误差，游码标尺、链条标尺称量误差，机械挂砝码的组合误差，共 5 项。按规定定期由计量检定部门进行检定。

①天平的灵敏性就是天平“觉察”出两盘中重物的质量之差的能力。反映在天平指针沿着标牌所做的线位移（或角位移）与产生该位移所加的质量之比，通常用天平的分度值（又称感量）来表示天平的灵敏性。分度值即天平指针指示值变化一个分度，在秤盘上所加的质量。灵敏度可分为角灵敏度、线灵敏度和分度灵敏度。灵敏度=显示的位移/添加的载荷。灵敏度和感量互为倒数。

②横梁不等臂性说明天平的正确性，横梁两臂的长度之差应当符合一定的要求。由于横梁不等臂性而引起的称量结果的误差是系统误差，误差大小与被称量物体的质量成正比。通常称量不使用到天平的最大载荷，一般只使用最大载荷的几分之一，甚至几十分之一或更小，这时的不等臂性误差也就缩小为最大值的几分之一或几十分之一，成为一个可以忽略不计的量。单盘天平中属机械减码式的横梁是不等臂梁，其结构决定了进行称量的方法是替代法而不是直接法，因而不存在不等臂性误差，亦不做不等臂性误差检定。

③示值变动性是表示天平的示值不变性，是指天平连续多次称量同一物体示值的重复性，说明称量结果的可靠程度。天平的示值变动性越小，天平的稳定性越好。但稳定性好的天平，示值变动性不一定小，因为影响示值变动性的因素很多，如天平的装配质量、机械传动部分或零件的松动、玛瑙件的洁净、阻尼器的摩阻等；横梁重心位置、横梁的调整状态；三把刀口不相互平行、刀刃与刀承之间的摩擦大小和刀刃的锐钝程度；温度、气流、震动；操作中的开关的手势及加码的轻重等。

（2）砝码：

砝码是准确称量的基准物质，是质量单位的体现，它具有确定的质量和一定的形状。

砝码按其是否有修正值分为两大类，有修正值的砝码分为一、二等；无修正值的砝码分为 1、2、3、4、5、5_1、6、6_1、7 级。二等以及 1～7 级砝码一般采用折算质量值。

砝码应定期由计量检定部门进行检定。

3. 电子天平

电子天平主要由机械传感单元、模拟转换电路、数字逻辑电路、电源以及总体外壳、风罩等组成。

其特点为称量时不是以加减砝码的方法与被称物本相平衡，而是采用电磁力。在称量物体质量时，利用电磁力与物体重力相平衡，根据电磁力的大小来测定物体的质量，电子天平就是根据这个原理设计的。

电子天平摆脱传统的砝码，自动显示称量数值，省去了天平横梁的停靠操作，使称量速度加快，显示清晰，稳定可靠，且功能多，具有自动扣除称量容器、故障报警、检错、自校等功能。由于它具有称量电信号输出，就可以与计算机、打印机连用，还可以进行单位转换、自编系数等。正因为具有这些良好的功能，使用前更应认真做详细检查，并切记按周期检定。

2.3.2 天平及砝码的使用

1. 天平室的要求

分析用天平是测定物体质量的精密仪器，应安装在专门的天平室内使用。

（1）天平室应保持干燥、明亮但避免阳光的直射，远离热源和震源，室内温度变化不能太大，避免有明显的空气对流。

（2）室内禁有水汽和腐蚀性气体进入，不得在室内存放或转移挥发性、腐蚀性的试剂或样品。

（3）地面最好为水磨石地坪，天平台应由混凝土筑成，必要时可在台面铺以 3 mm 厚的橡胶垫，用以减震和防滑。

（4）保持天平室整洁、安静，不放置与称量无关的物品。

2. 天平的维护

天平需保持干燥，应及时更换天平箱内的干燥剂。

保持天平箱内清洁，随时检查并清除天平秤盘和底板面上的灰尘及撒落的异物。

天平应有专人负责管理并建档，凡检定、维修和使用均应登记。

凡安装、修理或移动位置后，均应进行计量性能检定。

3. 砝码的使用和维护

（1）砝码和天平应配套使用，不允许随意调换或混用。一盒砝码中相同名义质量的砝码其真值会有差别，称量时应先取用无标记的，以减少称量误差。

（2）取用砝码必须用镊子夹取，镊子应有骨质或塑料护尖。

（3）取放砝码，应轻拿轻放，只可放在盒内相应的空位或天平盘上，不使其互相碰撞，防止坠落台面、地面而损坏。

（4）砝码应及时收存，防止沾污，并按原位放好。

（5）砝码表面应保持清洁、光亮，可用软毛刷清除灰尘。砝码跌落碰伤或发生氧化、锈蚀时，应进行修理，并经检定合格后方可使用。

4. 天平的使用要求

使用天平进行称量操作，应保持安静、专心，操作必须轻、稳、准。

室内有多架天平时，为减少称量的系统误差，在同一个项目的分析过程中，应认定使用同一架天平（和砝码）称取标准物或样品。

应根据称量要求的精度和被称物体的质量，选用具有适当分度值和载荷的天平进行称量，称量物体的质量不应超过天平的最大载荷。

（1）称量前，检查天平是否处于水平状态，必要时调节底脚螺丝使其达水平；天平秤盘和底板是否清洁；横梁、吊耳、天平盘安放是否正确；环砝码安放位置是否适当；砝码是否齐全；机械加码指示盘是否在“000”位置上；天平箱内干燥剂是否及时更换。

升降枢应灵活，天平摆动应正常。轻轻打开升降枢，使梁自由摆动，测定天平零点，可转动微调杆调整，必要时可谨慎调节平衡螺丝。

称量物体的温度应与天平箱温度相同，必要时将称量物放置在天平近旁的干燥器内（一般为半小时），待温度平衡后，再进行称量，检查称量容器外部，应保持清洁、干燥。

（2）称量时，双盘天平一般从右边门加减砝码，左边门取放称量物体。前门主要在调修时使用。开、关门应轻缓，防止天平发生位移。

称量物品应置于洁净、干燥的表面皿、称量瓶等容器内，放在秤盘中央。具挥发性或恶臭的物品，应在通风柜内注入容量瓶或称量瓶内，密塞，再移入天平室内称量，避免瓶口边沿沾染。

为避免多次启闭升降枢和缩短称量时间，容器可先在扭力托盘天平上称得粗重，然后再移至更精密的天平上准确称量。

砝码盒固定放置在天平右边的台面上，用镊子按大小依次取换砝码。最大的砝码应放在秤盘中央，小的置其周围。

取放称量物或加减砝码时，必须完全关闭升降枢，将天平梁托起，以免损伤刀口。在指针（或分度值）接近标尺中心（或零）时，才能完全开启升降枢。

开启天平时用力要均匀，不可用力过猛，开闭时应缓慢旋转、逐渐制动，待指针摆回中央位置时，最后托住天平横梁。

使用机械加减砝码时，应轻轻转动刻度盘，防止砝码跳槽或卡钩。

最后精确读数时，应关闭天平箱的门，并完全打开升降枢。

在记录本上记录称量结果，及时关闭升降枢。

（3）称量后，取出称量物，将砝码、镊子放回盒内。使用机械加码时，应使砝码回复挂钩上，刻度盘回复到零位。检查并清除秤盘及底板上的遗留物品。

关好天平箱侧门，检查天平零点，然后关闭升降枢，罩好天平罩，截断电源。

做好使用登记。如发现天平（及砝码）出现故障或损坏，应立即报告管理人员，由专门人员进行检修。

5. 电子天平的使用

电子天平的使用，除与非自动天平中部分内容相同外，一般在开启时，均需要预热，待稳定指示信号出现，表示读数已进入稳定状态，然后进行内校准，按操作说明书进行。

有的电子天平外带校准砝码（通常为全载质量或 1/2 全载质量），可进行外校准操作。校准结束，即可进行称量。

用毕关机并切断电源，填写天平使用记录。

2.3.3 称量方法

天平称量有替代称量法和直接称量法，前者用于砝码检定等，一般实验室分析则多为直接称量法。

直接称量包括常规称量、指定质量称量和递减称量。

（1）常规称量。是指所称样品或试剂的量无严格规定，但需准确称取，一般以“称取约 0.5 g，称准至 0.000 1 g”记载，即是称取 0.51 g 或 0.49 g 都可以，但要称量准确至小数点后第 4 位克数。有的标准监测分析方法称量标准物质的表述存在缺陷，如“称取某标准物质 0.100 0 g”，其实这是很难做到的，应表述为“称取某标准物质 0.100 0 g（准确至 0.1 mg)”，凡是这类问题，我们应这样理解。

（2）指定质量称量。对某些在空气中无吸湿性的样品或试剂，如用基准物质配制指定浓度的标准溶液或在例行分析中简化计算工作，往往需要称出某一指定质量的样品或试剂。

称量时，将称量容器置于秤盘上，先称得容器的质量，然后根据所称量物的质量调整砝码后，一手持盛有试样的骨匙并小心地伸向容器上方，以手指或另一手轻轻敲击匙柄，将试样弹入容器内，同时半开启天平升降枢，试其质量，直至接近所需量时，全开启升降枢，继续加到所需的质量。若不慎多加了试样，应将升降枢关闭后再用骨匙取出多余的试样，并置于另一容器中（不复倒回原容器内）或弃去。

称量时注意不要将试样撒落在秤盘上或天平箱内，称好的试样必须定量转移到接受容器内。

（3）递减称量。此法适用于对同一样品或试剂（多用于标定）需同时称取数份，而又无需规定称样量的情况，且可用于吸湿性试样的称量。

称量时，用纸片对折成宽度适中的纸条，毛边朝下套住称量瓶，用左手拇指与食指夹住纸条，将称量瓶放入秤盘中央，取出纸带，按常规称样法称出其质量。然后仍用纸带将称量瓶取出，移至容器上方，右手用一小纸片衬垫，取下瓶盖，但不要离开容器上方。慢慢倾倒瓶身至接近水平，瓶底略低于瓶口，可防止试样冲出。用盖轻轻敲击瓶口，使试样落入接受容器。倒出试样后，一边慢慢将瓶身扶正，一边继续敲击瓶口，使瓶口的试样回到瓶底，盖好瓶盖，放回秤盘称量。若试样量不足，可继续操作；若过量时，则应弃之重称。前后两次质量之差即为该份试样的质量。

2.3.4 称量准确度和称量误差

1. 称量准确度

称量准确度是根据分析所要求的准确度的范围。

进行样品分析时，除正确选用相适应的分析方法和仪器外，还需选用合适的天平和称取一定量的试样。

称量准确度取决于天平的灵敏度和称样量，如下式：

$$称量准确度（\%）=［天平灵敏度(g)/称样量(g)］\times 100\% \qquad （2\text{-}1）$$

当实验室使用的天平已确定时，称量的准确度决定于样品的称样量。

称量的有效位数要求：如称量的有效位数要求为 4 位，当所用天平的分度值为 0.1 mg 时，称取 1 g 以上的试样，则称量至小数点后第三位即可；如称样量在 1 g 以下时，则称量需准确至小数点后第四位。

2. 称量误差

能引起称量误差的因素有如下几个方面：

（1）被称量物性状的变化。称量物表面吸附水分引起的称量误差，是由于空气中存在的潮气所致。当物品经烘干或灼烧后，一般均需放入干燥器内冷却至室温再进行称量。干燥器内的空间只是相对湿度较小而已，不同的干燥剂其干燥效力亦不同。各种称量物表面积不等，对水的吸附性能各异，所吸水分的量也有差别。因此，规定在干燥器内放置 0.5 h 后称量，就不能在干燥器内放置过夜或任意延长时间后再称量，应力求控制冷却时间一致。称量物因具有挥发性而引起的称量误差，可采用密闭容器并加快称量速度以减少误差。

（2）环境因素的影响。室温明显波动或室温过低、气流不稳定以及振动等因素，都将使天平的变动性增大而导致称量误差。称量物品与天平的温度不一致会引起天平臂膨胀程度不同而影响称量的准确性。

（3）天平砝码受损等影响其质量值。

（4）操作误差。表现为称量物品的撒落、砝码记错、平衡点读错、天平的某些故障未被发现以及操作不当等过失误差。

2.4 吸量、定容和滴定操作

在吸量、定容和滴定操作中，除使用锥形瓶等一般玻璃器皿外，主要是使用各种玻璃量器，如吸量管、移液管、容量瓶和滴定管等。色谱分析和石墨炉原子吸收法中使用微量进样器以定容进样。因此，除了要求正确使用各种量器外，对量器性能和要求的了解，有助于获得准确的分析结果。

2.4.1 玻璃量器常用术语

实验室用的玻璃量器，国家有关部门制定有检定规程（JJG 196—90），并实行强制检定。了解这些规程的内容，便于分析人员在使用量器时操作一致，保证容量的正确。

（1）量出式量器与量入式量器。前者是指用来测量从量器内部排出的液体体积的量器，如滴定管、吸量管和量杯、量筒，符号为 Ex。后者是指用来测量注入量器（内壁干燥）内的液体体积的量器，如容量瓶，符号为 In。具塞量筒为量入式，一般量筒有量出和量入式。

（2）等待时间。当量器内的液体排出后，为使器壁上残留的液体充分流出所规定的时间。

（3）流出时间。为保证量器的测量准确度所规定的全容量排液时间。

（4）容量允差。量器的实际容量与标称容量之间存在着差值，为了保证量器的准确度，必须把这个差值限制在一个范围内，该范围就是容量允差，即对不同等级的量器规定的容量偏差界限。

玻璃量器的流出时间及容量允差标准见表 2-1。

表 2-1　玻璃量器的流出时间和容量允差（JJG 196—90）

容器类型	标称容量/ml	流出时间/s		最小分度值/ml	容量允差/ml	
		A 级	B 级		A 级	B 级
滴定管	10	30～45	20～45	0.05	±0.025	±0.050
	25	45～70	35～70	0.1	±0.04	±0.08
	50	60～90	50～90	0.1	±0.05	±0.10
（单标线）量瓶	5				±0.020	±0.040
	10				±0.020	±0.040
	25				±0.030	±0.060
	50				±0.05	±0.10
	100				±0.10	±0.20
	200				±0.15	±0.30
	250				±0.15	±0.30
	500				±0.25	±0.50
	1 000				±0.40	±0.80
不完全流出式分度吸管	1	4～10	4～10	0.01	±0.008	±0.015
	2	4～12	4～12	0.02	±0.012	±0.025
	5	6～14	6～14	0.05	±0.025	±0.050
	10	7～17	7～17	0.1	±0.05	±0.10
	25	11～21	11～21	0.2	±0.10	±0.20
（无等待时间）完全流出式分度吸管	1	4～10	4～10	0.01	±0.008	±0.015
	2	4～12	4～12	0.02	±0.012	±0.025
	5	6～14	6～14	0.05	±0.025	±0.050
	10	7～17	7～17	0.1	±0.05	±0.10
	25	11～21	11～21	0.2	±0.10	±0.20

容器类型	标称容量/ml	流出时间/s		最小分度值/ml	容量允差/ml	
		A 级	B 级		A 级	B 级
吹出式分度吸管	1	3～6	3～6	0.01	±0.015	±0.015
	2	3～6	3～6	0.02	±0.025	±0.025
	5	5～10	5～10	0.05	±0.050	±0.050
	10	5～10	5～10	0.1	±0.10	±0.10
	25	—	—	0.2	—	—
单标线吸管	1	7～12	5～12		±0.007	±0.015
	2	7～12	5～12		±0.010	±0.020
	5	15～25	10～25		±0.015	±0.030
	10	20～30	15～30		±0.020	±0.040
	20	25～35	20～35		±0.030	±0.060
	25	25～35	20～35		±0.030	±0.060
	50	30～40	25～40		±0.05	±0.10
	100	35～45	35～45		±0.08	±0.16

2.4.2 量器的准确度等级和技术要求

量器中滴定管、吸管和容量瓶分为 A 级、B 级，量筒、量杯不分级。量器的技术要求，包括材质和理化性能、外观、结构、密合性、水的流出时间和等待时间以及容量允差。

不同种类、不同等级和不同容量的量器，其流出时间、等待时间和容量允差不同。

量器作容量检定时，对等待时间有不同要求。如滴定管，充水至最高标线以上约几毫米处，慢慢调至零位，完全开启活塞，当液面降至距被检分度线上约 5 mm 处时，等待 30 s；对于无规定等待时间的完全流出式的分度吸管，液体自由流下，至确定弯月面已到流液口静置后，将吸管脱离接受容器；对于吹出式吸管，当水流至口端不流时，随即将口端残留液吹出；而单标线吸管，当水自最高标线排至流液口后，约等 3 s 后移开，这一检定方法亦应作为量取液体时的操作要求。

2.4.3 操作技术要求

1．滴定管及滴定操作

（1）分类：

滴定管按其功能有酸式滴定管（带活塞），用于滴定酸性、氧化性溶液和稀的碱液（如浓度为 0.1 mol/L）；碱式滴定管（管体与流出嘴之间以一小段橡胶管连接，橡胶管中塞入一玻璃珠，以控制滴定液体积），用于滴定较浓的碱性溶液；自动滴定管（利用挤压气球可自动加液）用于频繁滴定操作。

滴定管除无色外，为避免光照对滴定液的影响，还有用棕色玻璃制成的滴定管。

按容积分，常用的有 50 ml（分度值为 0.1 ml）、25 ml（分度值为 0.1 ml）、10 ml（分度值为 0.05 ml）、2 ml（分度值为 0.01 ml），可根据准确度要求和滴定液消耗量加以选择。

（2）滴定操作：

①滴定前的准备：

滴定管内壁应不挂水。洗涤时可用软毛刷蘸洗涤剂刷洗，必要时亦可用铬酸洗液洗涤。碱式滴定管洗涤时应先拆下乳胶管，洗后重新接上。酸式滴定管则应取下活塞，用滤纸擦干活塞和活塞槽，在活塞孔两边均匀地涂以凡士林薄层，并将活塞插回活塞槽内，然后旋转活塞使其转动灵活。在一手固定活塞的情况下，用另一手在活塞小头上套以橡胶圈，使活塞不致松开脱出。

装入滴定液时，先用少量滴定液洗遍全管 2～3 次，并从下端放尽。关上活塞，然后加入滴定液至“0”刻度以上，稍停后徐徐打开活塞使下端出口管内充满液体，并调定至“0”刻度处，迅速关上。

检查活塞下端管尖部分，如留有气泡，可在再次打开活塞的同时，将紧握滴定管的手快速往下一沉，以使气泡排出。亦可以微微打开活塞，以十分缓慢的放液速度，将气泡挤出。

碱式滴定管装液后，将乳胶管向上弯曲，管尖斜向上，用两指轻轻挤压乳胶管内的玻璃珠，使溶液从出口管排出，一边继续挤压，一边使乳胶管回复，然后对光检查乳胶管内及出口管内是否留有气泡。调定至“0”刻度处。将滴定管置于滴定管架上，使之与台面垂直。

②滴定：

持滴定管的姿势，应是使活塞转动灵活，滴定快慢自如，以不使滴定液由活塞槽两头漏出。通常以左手无名指和小指微弯曲，指背侧抵住下端出口管，拇指、食指与中指的指尖握住活塞柄，利用这 3 个指头轻轻扭动，并稍向里扣住，这样使活塞不易脱出。要能自然地掌握液滴放出的速度和放出量。

碱式滴定管，则以左手拇指和食指指尖控住乳胶管中的玻璃珠所在部位稍上一些的地方，无名指和小指夹住出口管，拇指和食指挤压乳胶管而使液体流出。注意不使玻璃珠往上移动，以免在下端出口管形成气泡。

当滴定在锥形瓶中进行时，下端出口管应稍伸入瓶口，但不与瓶接触，右手持瓶颈部作顺时针方向的圆周运动，边滴边摇，既充分混匀，又不致使液体从瓶口晃出。左、右手密切配合，在右手摇动时，左手仍可控制活塞的滴定速度。滴定终了时，滴定管应垂直，活塞柄则保持在水平位置。

用烧杯进行滴定时，不论用电磁搅拌器或用玻璃棒搅拌，滴定管应该在烧杯中心偏左一些的位置，滴定管下口略伸入烧杯内，右手持玻璃棒画圆状搅拌溶液，左手操纵活塞使溶液逐滴加入，搅拌时不要划烧杯底，也不要敲击烧杯壁。

目前常用于环境监测分析的滴定有 3 种，即：中和滴定，如酸碱度的测定；络合滴定，如 EDTA 法测定水质硬度；氧化-还原滴定，如 COD_{Cr}、BOD_5 的测定等。此外，库仑法测定 COD_{Cr} 是电位滴定，一般手工操作较少。滴定速度视滴定性质而定，中和、氧化-还原反应，则速度可先稍快，但不应激烈振摇，注意避免空气中 CO_2、O_2 对滴定结果的影响，以及碘的挥发损失。络合滴定开始可快速滴定，愈接近终点，愈要放缓速度，使络合滴定剂与溶液中越来越少的金属离子充分络合，而不致过量。高锰酸钾与草酸的滴定，则起始应缓慢，而后适当提高速度。

读数时，应在滴定管垂直情况下，滴定前后均按检定方法的弯液面调定相同方法进行。必要时，以手掌平持、掌面向操作者置于滴定管后作背景，便于清晰观察。

对深色滴定溶液，如高锰酸钾，由于不易观察溶液弯月面的最低点，因此，滴定前后均可以从液面最高边上读数。

③滴定后的处理：

滴定结束后，管内溶液应予废弃，不宜放回瓶内。然后将滴定管用水反复冲洗，活塞孔处于贯通状态，最后用蒸馏水洗两遍，倒置于滴定管架上，管尖套以小试管、小烧杯或滤纸套以防尘。

长期不用时，应在活塞与活塞槽之间夹以纸片，以防玻璃咬合。

2. 吸管及吸量操作

当需要准确定量移取液体时，通常使用单标线吸管或分度吸管。前者俗称大肚吸管或移液管，在较细的颈部有一围线，容量允差要求较高，因此，吸量的准确度较高，但每次仅固定移取一个容积；后者常称为吸量管，其容量允差虽略差于单标线吸管，但可以在其刻度范围内移取任一容积的溶液，因此，选用时应综合考虑吸量的准确度要求和工作效率。

吸量操作的主要步骤为：

（1）移取前，先以少量待吸液体洗吸管内壁 1～2 次，应使刻度线稍上方均被洗到，最后使液体排尽，管尖的一滴可用洗耳球吹出。

（2）移取时，掌握管尖插入液面下适当深度，并随液面下降而下降，过深则易造成管壁外附着液体过多，需停留较长时间方可除去，过浅则会发生空吸而使液体进入洗耳球。注意在吸液时，不要让溶液升得太高，使非计量部分的内壁沾附液体过多。

（3）定容时，管壁刻度线位置应与视线呈水平位，吸管垂直，食指轻轻摁住管口，靠拇指和中指将吸管微微转动，使液面缓缓下降至标线上。

（4）转移时，吸管应垂直，受器斜置约 30°，吸管下端紧靠受器内壁使所移取液体自然排出。使用分度吸管时，使视线与标线呈水平。

（5）待液体排完，等待约 3 s 后，移出吸管。单标线吸管的管口端残留液体应保留；分度吸管如为吹出式，当液体流至口端不流时，随即将口端残留液吹出；完全流出式分度吸管的口端残留液，应使它保留在吸管内而不予排出。

（6）吸管使用结束，应及时用水反复冲洗，再用蒸馏水冲洗两遍，倒置于吸管架上控干备用。如需连续使用，则在间隙时间置于合适的架上平放，不使液体倒流至管口，或垂直插入清洁、干燥的小试管中。

（7）如果把用过的移液管或吸量管及时用水冲洗干净，并放至洁净处（如在实验台面下的大抽屉中放一洗净的大号搪瓷盘，待晾干后将裁好的大张滤纸对折，一半垫底，另一半在上部便于翻动，将吸量管的尖端部位放在同一侧，用滤纸盖住防尘，这样可自然晾干）。晾干后可不再用吸取的溶液冲洗，既节省试剂，也可减少二次污染。

吸取标准溶液或空白较高的显色剂必须做到十分准确，吸取缓冲液时由于有“缓冲容量”的概念，不必准确至 0.1 ml。何时必须准确吸取，何时可用 10.0 ml 的吸量管吸取溶液后，依次放流定量体积，由溶液的性质及在分析方法中的作用决定。

实际经验表明，用吸量管放流溶液的控制程度，与放在管口的手指的干湿程度密切相关，如果手太湿可用滤纸擦干，如果手太干则适当沾些蒸馏水，保持干湿适中。

3. **容量瓶及其使用**

容量瓶通常用来将准确称量的物质溶于溶剂使之配制成一定体积的溶液，或将浓溶液稀释成一定体积的稀溶液。

由固体物质配制溶液时，可先在合适的烧杯中使其溶解，再定量转移入容量瓶中。对易溶固体，亦可用漏斗置于容量瓶口上，将少量的固体物质置于漏斗内，然后缓缓加入溶剂使其溶解而流入容量瓶中，充分旋摇使之溶解完全。加溶剂至距离标线约 1 cm 处静置，让瓶颈上的液体沥下，然后加溶剂至标线，密塞，以一手食指压住瓶塞，拇指和中指夹住瓶颈，用另一手的拇指、中指、食指托住瓶底部，反复倒转多次，每次必须使瓶内气泡上升到顶部，摇动数次，充分混匀。瓶塞与标线之间空间越小，颠倒次数应适当增加。如开始加溶剂至容量瓶容积的 3/4 左右，密塞旋摇数周，再徐徐加至标线，这样可以减少颠倒次数。

容量瓶通常作为定容量器，不宜长期存放溶液。对加酸保存的金属离子溶液和用有机溶剂配制的有机物标准溶液，由于容量瓶的密合性较好，亦可考虑代替试剂瓶使用，但必须专用，并定期清洗。

热溶液需冷却至室温后，才能稀释并调定液面。目前使用的容量瓶大多属于非互换性口和塞，故不能与其他容量瓶互用。容量瓶如长期不用，需用纸片夹在口塞之间，以免口塞粘住。

2.4.4 量器使用注意事项

（1）量器内壁的洁净程度，直接影响到量器的容积。一般来说，挂水现象将使量器排出的液体体积变小。当量器内壁被脏物沾污时，液面不能形成正常的弯月面。弯月面有时会成一条直线或锯齿状而难以读数。

（2）量器在清洗后应在常温下控干，不宜加温烘烤干燥。微生物实验室由于必须高温灭菌，应属例外。

（3）洁净、干燥的量器在放置一段时间后，有时亦会出现挂水现象，使用时应加以注意，尤其是移取限量样品，如考核样品、质控样品或仲裁样品时，易导致实验失败。

（4）滴定管的活塞和容量瓶的塞子的密合程度直接影响量器的容量，必须在用前仔细检查，注意配套使用。

（5）量器选用恰当，可以减少量器本身带来的误差。量器容积越大，相应的容量允差也越大，如 B 级 50 ml 滴定管容量允差为±0.10 ml，而 10 ml 滴定管容量允差为±0.050 ml。

对分析准确度要求高的，应选用刻有围线的量器，可以避免因视线位置不正确而带来的读数误差。

（6）使用自动定零位滴定管应注意，自动定零位滴定管的零位误差已包括在容量允差之内，即使液面没有停在零位刻度线上，亦不必将液面调到零位。

（7）量器上所标的 20℃，是指量器上标出的数字和刻度是在标准温度 20℃时的标称容量。

当准确度要求较高而不是在标准温度下使用时，可按下式修正。

$$V_t=V_{20}[1+\beta(t-20)] \quad (2-2)$$

式中：V_{20} 为 20℃时量器的容量；V_t 为 t℃时量器的容量；β为玻璃体积膨胀系数，钠钙玻璃为 0.000 025/℃，硼硅玻璃为 0.000 015/℃；t 为量器使用时的温度。

2.5 萃取

用溶剂从混合物中分离出某些组分，以及从溶液中分离出某一溶质的操作，称为萃取（或提取）。

萃取是一个常用的分离手段，以达到消除干扰、分离杂质，同时亦可起到浓缩（富集）的作用。另外，由于还可利用一些物质在不同溶剂中的稳定性差异，而使之可以较长的时间贮存。

从溶液中萃取物质，是根据该物质在两个互不混溶的液体间的分布定律。如果从固体的混合物中萃取出某一组分时，则是根据每一组分在该溶剂中的不同溶解度。

2.5.1 萃取的基本原理

当某一种物质（溶质）A 同时接触到两种互不混溶的溶剂时（例如一种是水，另一种是有机溶剂），则溶质 A 就分配在两种溶剂中：

$$A_{水} \rightleftharpoons A_{有机}$$

在分配达到平衡后，当溶质 A 在溶液中浓度极低，并在两种溶剂中的分子状态相同时，溶质 A 在两种溶剂中浓度的比值在一定温度下为一常数，它不因浓度改变而改变，这个常数称为分配分系（D）。

$$\frac{C_{A(有机)}}{C_{A(水)}}=D \quad (2-3)$$

分配系数大的物质在用某种有机溶剂萃取时很容易进入该溶剂中，而分配系数较小的物质将依旧留在原来的水溶液内，这样就可以将它们分离。

若在同一体系中有两种溶质 A 和 B，它们的分配系数分别为 D_A 和 D_B，则两者的分配系数之比称为这两种溶质的分离系数（B），以下式表达：

$$B=\frac{D_A}{D_B}=\frac{C_{A(有机)}/C_{A(水)}}{C_{B(有机)}/C_{B(水)}}=\frac{C_{A(有机)}/C_{B(有机)}}{C_{A(水)}/C_{B(水)}} \quad (2-4)$$

分离系数 B 表明了两种溶质在有机相中的平衡浓度之比与在水相中的平衡浓度之比相差多少倍，它表征了两种溶质的分离效率。两种溶质的分配系数相差愈大，则分离效率愈高。

当某一物质 A 的水溶液用有机溶剂萃取时，如水溶液的体积为 $V_{水}$，有机溶剂的体

积为 $V_{有机}$，则萃取效率 E 应为：

$$E(\%)=\frac{C_{A(有机)}V_{有机}}{C_{A(有机)}V_{有机}+C_{A(水)}V_{水}}\times 100\% \tag{2-5}$$

$$=\frac{D}{D+\frac{V_{水}}{V_{有机}}}\times 100\%$$

E 的大小取决于分配系数 D 和体积比（$\frac{V_{水}}{V_{有机}}$）两个因素，即 D 愈大，体积比愈小，则萃取效率愈高。对于一定的需萃取的某物质和已被选择用于萃取的有机溶剂来说，在一定条件下，D 的大小已经固定，因此，要提高萃取效率，只能改变体积比，但体积比的改变往往是有限的，因为萃取剂的体积增大，物质在有机相中的浓度就要降低，因而不利于进一步的分离和测定工作。在实际工作中，常常采用连续几次萃取的办法，即分次加入有机溶剂，从而提高萃取效率。

当设体积为 $V_{水}$的水溶液中含有质量为 W_0 的欲萃取的 A 物质，如每次用体积为 $V_{有机}$ 的有机溶剂萃取，经过几次萃取以后，则水溶液中剩余 A 物质的量 W_n 为：

$$W_n=W_0\left(\frac{V_{水}}{D\cdot V_{有机}+V_{水}}\right)^n \tag{2-6}$$

例 在含碘 1 mg 的 10 ml 水溶液中，以 9 ml 四氯化碳萃取以 $D=C_{CCl_4}/C_{水}$=85 计：当 9 ml 一次萃取时，则水溶液中碘残余量为：

$$W_1=1\times\left[\frac{10}{85\times 9+10}\right]^1=0.013\text{ mg}$$

如分三次（每次 3ml）萃取，则水溶液中碘残余量为：

$$W_3=1\times\left[\frac{10}{85\times 3+10}\right]^3=0.000\,06\text{ mg}$$

从上可知，用相同量的萃取剂，对分配系数较小的组分来说，用一次萃取或分次萃取，其萃取效率是不相同的，分次萃取的效果更好。

2.5.2 萃取剂的选择要求

（1）分配比大于 1。对被萃取物必须有尽可能大的溶解度，而对干扰物的溶解度尽可能小，具较高的选择性。

（2）有机相与水相的互溶度小，必要时还应易于反萃取。

（3）与水的密度有明显差异，分层快。

（4）对化学试剂稳定。

（5）安全、价廉、易得。

2.5.3 萃取操作

通常分为间歇萃取和连续萃取两种方法。

1．间歇萃取

最常使用的是分液漏斗（梨形）。使用前先拔出活塞，用滤纸擦干活塞和活塞槽，在活塞孔两边涂一薄层凡士林，然后紧塞，并转动以检查活络情况。活塞尾部套上 2 mm 宽的橡皮圈，使活塞不易脱出。如凡士林被有机溶剂微量溶解而影响测量时，亦可用淀粉糊代替凡士林。关闭活塞，置分液漏斗于架上，注入适量液体，加塞，颠倒振摇数次，检查有无漏液现象。去塞，打开活塞，放出液体，检查是否被凡士林堵塞。重新置于架上，关闭活塞，待用。

将待萃取的溶液注入分液漏斗中，并加入萃取剂，液体总的体积不应超过分液漏斗容积的 2/3，加塞，从架上取下，一手按紧分液漏斗塞，另一手固定活塞，使其在振摇时，活塞和塞子不致松脱而漏液。开始振摇时，先轻轻振摇数次，立即倒置使漏斗颈向上倾斜，静置数秒待液体稳定，徐徐旋转活塞，放出部分溶剂蒸气，使漏斗内外压力平衡。当室温较高或溶剂沸点较低时，在整个振摇萃取过程中，需多放几次气，避免内压过高，夹杂液体的蒸气从分液漏斗塞处冲出。旋转活塞放气时，动作亦应徐缓。

振摇的速度和时间，应根据萃取要求，正确掌握。

振摇完毕，将分液漏斗置于架上，轻轻松动塞子，静置分层。然后打开塞子，旋转活塞，徐徐放出下层液体，临近完毕，放慢流出速度，至放尽立即关闭活塞。

萃取操作，除手工振摇外，亦可用机械振摇。应注意放气、固定等步骤，防止液体损失和分液漏斗破损。

由于被萃取的成分不可能达到 100%的萃取率，且有机相和水相的互溶作用也会给测量带来误差，因此标准系列和样品应同时萃取，且应注意同一批样品和标准的操作要一致。

分液漏斗用毕应及时清洗，放置不用时，应在塞子和活塞的磨口部分插入小纸片。

（1）影响溶剂萃取的因素，包括：

①被萃取液的酸度；

②待测组分的浓度；

③掩蔽剂的使用与否；

④萃取温度；

⑤振摇的力度、速度和时间；

⑥盐析剂的使用。在萃取液中加入与被萃取络合物具有共同阴离子的盐类或酸类，可以增大分配比。此外，当萃取物在水中具有较大的溶解度时，可在溶液中加氯化钠至饱和，此时，可降低被萃取物在水中的溶解度，特别是有机物的溶解度可显著地降低，而萃取剂亦因在水中溶解度降低而减少用量。

（2）乳化层的处理。常常因被萃取液中的悬浮物、胶状物或表面活性剂的存在，在振摇后分层时，两相间出现乳化层，此时，可考虑采用下列措施：

①延长静置分层时间；

②适当增加萃取剂或电解质（如氯化钠）的用量；
③加入数滴适宜的溶剂（如戊醇等），以减低水的表面张力而帮助分层；
④若因碱性物质存在而发生乳化现象，可加入少量稀酸破乳；
⑤将乳化层全部移入另一分液漏斗中，剧烈振摇，或适当添加萃取剂，再振摇；
⑥必要时，将乳状液移入离心管中，进行离心分离。

2. 连续萃取

从固体混合物中萃取待测组分，通常采用连续萃取，常用的萃取装置有索氏（Soxhlet）提取器和梯氏提取器等，前者由烧瓶、提取管和球形（或蛇形）冷凝管三部分组成，各部分均以磨口连接。

当烧瓶内的溶剂受热蒸发后，通过提取管的侧管进入冷凝管而形成液体，滴入提取管，提取管内装有带固体混合物的滤筒（筒高超过提取管的虹吸管上部弯头处，而筒内固体物高度则略低于虹吸管上部弯头），此时溶剂即起浸提作用，待液体在提取管内聚集到超过虹吸管上部弯头时，就流回烧瓶。如此反复，使少量溶剂将滤纸筒内固体混合物中的被萃取物全部随溶剂进入烧瓶。

萃取操作

将需要萃取的混合物装入纸质滤筒内，为加速提取和提取完全，通常拌和以一定量的纯净海砂，以增加提取接触面。装毕，在滤筒上部盖以少许脱脂棉，然后将滤筒移入提取管内，提取管下接烧瓶，在支架上固定提取管，从漏斗中加入萃取溶剂至产生虹吸并稍过量，溶剂体积不超过烧瓶容积的 1/2。提取管上接冷凝管，然后在水浴上加热，控制加热温度，保持 10～15 min 回流一次。溶剂沸点小于 100℃时，可用水浴，大于 100℃时，可改用沙浴。

萃取过程中，随时检查冷凝管的流水和各磨口连接处是否密合，如因溶剂挥发损失，使虹吸回流困难，则应停止加热，冷却后，移去冷凝管，补加适量溶剂于提取管中，继续萃取。

经一定时间浸提后，可从提取管中取出少量溶剂，检查其是否含被萃取物质，如已不含被萃取物质，则可认为萃取结束。

待溶剂经虹吸管回流入烧瓶中后，移去冷凝管，用镊子取出滤筒，再接上冷凝管，继续加热，集取溶剂于提取管中，进行回收。

3. 萃取操作时的安全防护

无论是间歇萃取或连续萃取，所使用的有机溶剂大都易燃易爆或对人有一定的毒害作用，因此，在进行萃取操作时，应有良好的通风或在通风柜内进行。应远离明火，更不能以直火加热，所用玻璃器皿应检查有无裂痕，磨口是否密合，随时防范可能出现的意外情况。

2.5.4 关于油类和挥发酚的萃取

油类和挥发酚萃取测定空白较高，且空白的波动性较大，因此检测限往往达不到标

准方法的要求。

1．油类的萃取

标准方法规定用分液漏斗萃取，为减少空白影响，活栓不能涂凡士林，有专家建议涂 H_3PO_4，我们发现这样会使萃取的 pH 条件发生变化，影响萃取效果。齐文启和刘京编写的《土壤质量　铅镉的测定——KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法》（GB/T 17140—1997）中，使用比色管进行萃取，实践证明比分液漏斗萃取效果好，且操作简单。根据这些实践经验，在环境监测工作中，尤其是“环保设施竣工验收”工作中，常常采用 500ml 的采样瓶萃取油类，用 250 ml 的容量瓶萃取挥发酚。

油类的萃取过程

把实验室存放的空瓶（如乙醇、氯仿、四氯化碳、HCl、HNO_3 等试剂瓶）连内塞、外盖一起洗净、晾干，在现场油样混匀处采样（废水在测流堰的跌水处），一般采样 400～450 ml，不可充满采样瓶。在实验台上静置并用油性笔标出液面位置，加入约 10 g NaCl 后再用（1+1）HCl 调至 pH≤2 后，加入 10.0 ml CCl_4，用内塞和外塞密闭，放在水平振荡器上振荡萃取 20 min，在此过程中需开盖放气 2～3 次，然后取下并开盖静置，CCl_4 层以大的液珠状聚集于瓶底部，慢慢将水样倾出。为防止 CCl_4 倾出，可用吸管将水尽量吸完，在石英比色皿的上方放置一个滤纸折成的小漏斗，上方铺上无水硫酸钠，再倒入萃取油的 CCl_4，经脱水后用红外法测定。

再以自来水将水样稀释到采样瓶原来的位置，用量筒量出水样体积，计算油的浓度，由于量筒是量入体积而不是量出体积，即使产生 4 ml 的测量误差，以 450 ml 水样计算，其误差也小于 1%，在油类测定中也是完全允许的。

如需第二次萃取，可将水样收集再按前述步骤萃取一次，但实验表明，一般水样经一次萃取，油的萃取率可达 83%～96%。

2．挥发酚的萃取

在挥发酚的测定方法（GB 7490—87）中，水样经蒸馏去除干扰成分后，再调节 pH 至 10.0±0.2，在铁氰化钾存在下，用 4-氨基安替比林显色，再用 $CHCl_3$ 将此有机物从水相中萃取出，在 460 nm 处测量吸光度。

在实际萃取操作中，分液漏斗旋栓若涂凡士林，则测酚的空白偏高；若涂 H_3PO_4，由于缓冲溶液缓冲容量不够，使 pH 值低于 10.0±0.2，导致显色液的色泽变淡，且由于水相溶入的 H_3PO_4 不是定值，这一变化也无规律，使测量结果产生较大误差。用 250～500 ml 容量瓶萃取效果比分液漏斗更佳，仅需在水平振荡器上萃取 3～5 min，操作同前面油类的萃取，并将用无水硫酸钠脱水改为干脱脂棉脱水即可。

2.6 蒸馏

蒸馏是利用液体混合物在相同温度下各组分的蒸气压不同而进行的分离或浓缩操作。液体在加热后变成蒸气，然后使其冷却、凝结成液体，完成蒸馏。

此外，液体中的一些挥发性组分，加热变成蒸气，随水蒸气带出，冷却、凝结或用

吸收液集取。

常用的蒸馏方法有常压蒸馏、减压蒸馏、水蒸气蒸馏和分馏（分层次的蒸馏）。

2.6.1 常压蒸馏

常压蒸馏主要用于沸点在 40～150℃之间的化合物的分离。当物质受热不致分解或被蒸馏液体的沸点不很高时，也可采用常压蒸馏。

常压蒸馏装置包括蒸馏瓶、冷凝管、接受器以及温度计和接管。

1. 装置类型

（1）一般蒸馏装置。包括带支管（导气管）的蒸馏瓶、直形冷凝管、羊角管（接管）和接受瓶，蒸馏瓶上口插入温度计。

装置的安装顺序：先放好接受瓶，然后调节带接管的冷凝管高度，使接管口进入接受瓶口内（接管末端高度应高于蒸馏结束时接受瓶内的液面的高度），最后固定蒸馏瓶的高度，使支管上塞子与冷凝管口相接。各连接口根据蒸气性质选用橡皮塞或软木塞。由支管端到塞子的距离应大于 5 cm。蒸馏瓶口的塞子上，插入温度计。温度计的最高温标比蒸馏液体的沸点至少要高出 10～20℃（当蒸馏混合液时，应以沸点高的液体为准）。如需测定蒸气温度，则温度计的汞球应和支管内口处在同一水平或稍低一些，使之能被所蒸馏的蒸气所包围。如需测定瓶内液体温度以控制馏出物时，则汞球应浸入液面以下，但不应触及瓶底。冷却水从冷凝管夹套的下端支管进入，从上端支管流出，保证冷却水充满夹套。

蒸馏结束后装置的拆卸顺序：先关闭热源，取下带温度计的瓶塞，移开接受瓶，松开冷凝管夹，转动冷凝管使之与蒸馏瓶脱离，最后取下蒸馏瓶。

（2）全玻璃蒸馏装置。由带玻璃塞和侧管的蒸馏瓶及蛇形冷凝管组成，并以磨口连接。

安装与拆卸步骤与一般蒸馏装置相同，以直形接管代替羊角管，或不使用接管。

（3）定氮蒸馏装置。由凯氏分解瓶、氮球和直形冷凝管组成。氮球的直管以橡皮塞与凯氏瓶口相接，氮球的斜管经短的乳胶管与一定角度的弯角玻璃管相连，玻璃管末端的橡皮塞插入冷凝管上口，弯角的角度使冷凝管与凯氏瓶平行。冷凝管下端连接的导管插入吸收液液面以下。

（4）测氟蒸馏装置。由专用蒸馏瓶、连接管和蛇形冷凝管组成。蒸馏瓶正中上口插入温度计，以控制加热温度。

2. 操作注意事项

（1）对蒸馏瓶和冷凝管的固定应适度，用冷凝管夹紧固定至不能移动即可。连接时，应一手固定蒸馏瓶的支管，另一手轻轻旋动冷凝管并与支管紧密连接，最后固定住冷凝管。而不要以蒸馏瓶支管去套合冷凝管，这样，往往会造成在蒸馏过程中由于沸腾时的跳动而使连接处脱开，导致漏气。

（2）往蒸馏瓶中加入液体时，应注意避免沾污瓶口和支管。为此，可从瓶口插入漏斗（漏斗颈末端应低于支管内口处，末端斜面朝向支管内口），液体通过漏斗注入。

应注意，如加入试剂后立即反应而产生气体挥发并遭致损失时，可持蒸馏瓶略作侧斜，然后沿瓶壁徐徐加入液体，并迅速密塞、连接冷凝管后，再进行混匀。

（3）蒸馏时液体的注入量不应超过蒸馏瓶容积的 1/2～2/3。为了防止暴沸（暴沸对以吸收液吸收蒸出的气体时可造成损失），可加入合适的促沸剂，如沸石、碎瓷片、毛细管结等。由于促沸剂微孔中的空气，在加热时成为液体分子的汽化中心，使液体及时沸腾不致因过热而形成暴沸。玻璃珠促沸效果较差。

（4）插入温度计的蒸馏操作，应注意汞球的位置，以达到控温的目的。

（5）蒸馏瓶多为圆底，瓶颈有长、短两种，长颈适用于蒸馏沸点较低的化合物，短颈适用于蒸馏沸点较高的化合物。常用的冷凝管有直形和蛇形，此外，还有空气冷凝管。蒸馏沸点在 150℃以下的组分时，用直形冷凝管，沸点愈低，冷凝管愈长；沸点很低时，可用蛇形冷凝管，但在装置时，必须垂直安装，切不可斜装，否则会因冷凝液体停留在冷凝管内阻塞通路，造成蒸馏瓶内压力增大而发生事故。蒸馏沸点超过 150℃的组分时，可用空气冷凝管，如蒸馏出的物质在冷凝管中析出固体，则需局部加热，以防阻塞。

（6）蒸馏时选用合适的加热器，有机溶剂的蒸馏加热温度以高出蒸馏物沸点 30℃为宜，禁用明火，可选用水浴、油浴、沙浴或空气浴等。沸点小于 100℃时，用沸水浴；沸点在 100～250℃时，用油浴；沸点大于 250℃时，用沙浴。

蒸馏过程中应注意加热器的工作状态，防止因加热突然停止而使瓶内温度下降造成倒吸。

（7）蒸馏过程中，应保持冷却水流速，防止因水压急剧改变或断水而影响冷却效果。随时检查通水橡胶管有无折弯、裂缝，以免发生喷水。

（8）随时检查各连接处有无松动、漏气，磨砂接口处可加 1～2 滴蒸馏水检查是否密合。

（9）当以吸收液集取时，导管末端内径宜小至滴管状，并应插入液面下至少 1.5 cm，以利于充分吸收。蒸馏结束，首先应移去接受器，再除去热源，以防倒吸。

（10）应根据分析方法，调整蒸馏速度，以保证需蒸馏出的组分全数蒸出。蒸馏过程中如需添加液体，必须暂停蒸馏，待蒸馏瓶内容物冷却至沸点以下方可添加。

（11）蒸馏过程中如产生泡沫，可加入一滴辛醇或硅酮油，并调节加热温度，使之徐徐蒸馏以消除泡沫。

2.6.2 减压蒸馏（真空蒸馏）

常压下蒸馏某些高沸点及低熔点有机物时，在达到沸点前，常因受热而发生部分甚至全部分解，或者发生氧化等副反应。这类化合物最适宜的分离纯化方法是真空（减压）蒸馏。

1. 减压蒸馏装置

除蒸馏瓶、冷凝管和接受瓶外，还有压力计、安全瓶和真空泵。前者为磨口连接，后者以硬质厚壁橡胶管相连。

减压蒸馏使用两个颈的克氏（Claisen）蒸馏头，蒸馏头上带有支管的一颈插温度计，

指示馏出液的沸点，另外一颈插入一根细而柔软的毛细管，并伸至距瓶底 1～2 mm 处用以代替沸石，上端紧密地连接一小截橡胶管，橡胶管上带有螺丝夹，以便调节毛细管的进气量。在蒸馏易氧化物质时，可从毛细管中通入氮气。

在冷凝管和接受瓶之间，连以双尾或多尾接液管，便于收集不同沸点的馏出物。

抽真空可使用真空泵，不需要很高的真空度时，亦可使用水泵。

各连接处应密合而不漏气。由于管道内外存在压差，因此全套装置必须耐压，不能有裂缝，防止减压时炸裂。

2. 减压蒸馏操作

先旋紧蒸馏瓶上端毛细管上的螺旋夹，打开安全瓶上的双通活塞，然后开泵抽气，缓慢关闭活塞，并从压力计上观察所能达到的真空度。如达不到要求的真空度，则检查各连接处有无漏气，一旦发现漏气，则应在解除真空（缓慢开启活塞）后，采取密合措施。如很快超过所需真空度，则调节毛细管上的螺丝夹，让液体中的小气泡连续平稳地通过。开启冷却水，加热并控制合适的馏出速度。蒸馏过程中随时注意温度计和压力系统，记录沸点和压力数据。

蒸馏结束时，先移去热源，稍冷后渐渐打开双通活塞，使真空系统与大气相通，然后松开毛细管上的螺旋夹，再关闭真空泵，取下接受瓶。

3. 操作注意事项

（1）真空泵的选择：真空度愈高，操作愈困难。因此，能用水泵的就不宜用机械真空泵。

（2）应采用圆底蒸馏瓶，不能用平底蒸馏瓶。瓶的容积应为被蒸馏液体的两倍。支管接于瓶颈上的高度和支管的粗细应选择合适，蒸馏分子量大的组分时，支管要尽可能低，或适当地将蒸馏瓶与接受器倾斜，使组分易于蒸出。高真空蒸馏时支管应愈粗愈好。

（3）非标准磨口的蒸馏装置，需配以经处理过的橡皮塞。

（4）磨口装置如用水泵减压，则磨口处不需涂油脂；若真空度在 1 mmHg（133.3Pa）以上，可涂凡士林；在 1 mmHg 以下，需涂高真空油脂。

（5）蒸馏时，在毛细管中若有固体析出，可将毛细管倒插，使上端细、下端粗，以避免阻塞。

（6）蒸馏沸点在 150℃以上的组分时，可用空气冷凝管，沸点在 150℃以下的组分，用水冷凝管，若沸点较低，冷凝管中亦可通入冰水，并用冰水冷却接收器。接收器应选用圆底瓶或茄形瓶。

（7）浴温应比被蒸馏组分的沸点高 10～30℃，通常不用直火加热，测量浴温的温度计应置于蒸馏瓶附近。

（8）蒸馏完毕，应先移去热源，稍冷后再关闭真空泵，防止残留的高沸点物质发生分解。

（9）减压操作应注意安全，必要时加防护网，要戴防护眼镜，或在通风柜中进行。

2.6.3 水蒸气蒸馏

水蒸气蒸馏是将水蒸气引入蒸馏瓶中，使待分离组分在低于其沸点的温度下进行蒸馏的分离过程。因此，需要分离那些在其沸点附近易于分解的物质，或从不挥发物质以及从树脂状物质中分离出所需的组分时，都可以采用水蒸气蒸馏法。

与水不相溶的化合物和水一起加热时，它们同时发生汽化，各自具有自己的蒸气压，整个体系总蒸气压应为两组分分压之和。

当混合物的总蒸气压等于外界大气压时，体系沸腾，两者同时被蒸出。由于混合物的总蒸气压比其中任一组分的分压都大，因此混合物的沸点比单独任一组分的沸点都低，也就是说，在常压下用水蒸气蒸馏就能在100℃以下将高沸点化合物和水一起蒸出。

能用水蒸气蒸馏分离、提纯的化合物必须具备3个条件：

（1）在水的沸点（100℃）温度下具有超过666.61 Pa以上的蒸气压；

（2）能随水蒸气一起蒸出而不与水蒸气起反应，在蒸馏过程中组分不被分解或破坏。

（3）干扰物不被蒸出。

1．水蒸气蒸馏装置

除蒸馏瓶、冷凝管和接收器外，增加一个水蒸气发生器，通常用较大的烧瓶，瓶塞钻有两孔，一孔为蒸气导出管，另一孔则安装一支长的安全管，下端接近瓶底部。蒸馏瓶宜用长颈圆底烧瓶，并向水蒸气发生器方向倾斜适当的角度，以防止蒸馏物冲出至冷凝管中。水蒸气发生器与蒸馏瓶之间装一 T 形管，管下端接一小段橡胶管，并用螺丝夹夹紧。

2．操作步骤

将被蒸馏物与少量水置于蒸馏瓶中，连接各装置后，打开 T 形管下端的橡胶管螺丝夹，待加热水蒸气发生器至沸腾后，再关紧螺丝夹，使蒸气进入蒸馏瓶内，用微火加热蒸馏瓶，防止蒸气在蒸馏瓶中冷凝，为使蒸气能全部在冷凝管中冷凝，需控制加热温度。如随水蒸气挥发的物质有较高的熔点，在冷凝时易析出固体，则应减慢冷却水的流速，使其冷凝后仍保持液态。当冷凝管中析出固体而被阻塞时，可关闭冷却水，使凝固物熔化。

蒸馏结束时，先旋开T形管螺丝夹，然后停止加热。

蒸馏过程中，如发现安全管水位上升，则显示蒸馏系统中发生堵塞，应及时检查并排除堵塞后再继续蒸馏。

随时调节蒸馏瓶下的加热温度，不使水液积累过多，以免影响蒸馏效果。

2.6.4 分馏

如液体中组分间的沸点比较接近，则蒸馏时两种物质的蒸气将差不多同时蒸出。为使混合物达到最好的分离效果，可采取分馏（或精馏）的方法。

分馏过程是在分馏柱中进行的，通过分别集取不同温度的馏出液，使各组分分开。分馏可在常压下进行，也可在减压下进行。

1. 分馏装置

包括蒸馏瓶、冷凝管、接受器和分馏柱。当蒸馏出的混合液蒸气进入分馏柱内时，挥发度小的（即沸点高的）组分的蒸气在还未到达顶部支管时，就冷凝为液体，流回蒸馏瓶内，而挥发度大的（即沸点低的）组分被分馏出来。实际上，在分馏柱内当流下的冷凝液与上升的蒸气相接触时，二者之间还进行着热量的交换，因此，有更多的挥发度小的组分被冷凝，而挥发度大的组分则不断地被蒸馏出来。

分馏效率与所选用的分馏柱的效率有很大关系，分馏柱的效率决定于液体与蒸气接触面的大小、回流比和蒸馏速度。因此，应根据分馏的需要，选用合适的分馏柱。

分馏装置的安装，应根据待分馏液体量的多少，选用合适的圆底烧瓶，配以瓶塞，上接分馏柱（如有磨口连接，则免去瓶塞），分馏柱上端加塞，以供插入温度计。将蒸馏瓶置于合适的热浴中。蒸馏瓶与分馏柱用冷凝管夹固定，分馏柱支管连接冷凝器，最后在分馏柱上插入温度计。

影响分馏效果的因素有：分馏柱的选择，如常用的斯奈勒柱；回流比及控制方法；柱容量大小等。

2. 操作步骤

将待分馏的液体注入蒸馏瓶内，准备一定数量的接受器并编号，连接分馏柱、冷凝管，插入温度计，然后加热进行蒸馏。将蒸馏物的各个馏分在较小的温度间隔范围内分别收集，或先进行粗分，再将粗分馏液进行分馏。

并非所有的液体混合物均可以用分馏的方法分出各个组分，对一些可形成共沸混合物的，则无法加以分离。

2.7 消解

样品的消解前处理是监测分析的关键步骤，也是主要的误差来源之一，样品消解的效果如何，直接影响测定结果的准确性。无论如何，在消解过程中，必须保证待测成分不能挥发损失，也不能有试样的沾污，因此，选择合适的消解体系和使用容器十分关键。

消解和熔融一般用于分解矿物质、有机质或固体废物等固态待测物，水样消解相对比较简单。在消解或熔融之后，待测物发生形态和价态的变化，最后得到离子态的溶液而供测定。前者亦称消化或湿式分解，后者亦称加熔剂或不加熔剂干法消解或干法灰化。

2.7.1 消解

1. 湿式消解液体系

根据样品性质和待测物状态，选用相应的消解体系，通常以单一酸或混合酸为基础，

添加氧化剂（如重铬酸钾或过硫酸钾）以测定总汞或总磷，有的则添加盐类以提高沸点，如测有机氮时加入硫酸钾。此外，亦有采用单一氧化剂（如过硫酸钾）用于测定总氮和总磷，以及在碱性介质中加入氧化剂作为消解液体系。

测定金属元素时最常用的混合酸有 HNO_3-$HClO_4$、HNO_3-H_2SO_4、HNO_3-HCl（王水）或逆王水，以及添加氢氟酸以除去硅化合物，可根据要求进行选用。应注意避免出现不溶物而影响测定结果，或未破坏晶格而不能测得全量，前者如测铅时不宜使用硫酸，后者如存在硅化合物晶格而未用氢氟酸处理。

2．消解容器和加热工具

容器以玻璃器皿为主，如凯氏瓶、锥形瓶或高形烧杯，其上插入小漏斗或加盖表面皿，或加回流冷凝装置，目的是避免待测组分的损失和使消解液充分发挥效用。亦可使用聚四氟乙烯材质的烧杯或密封罐作消解容器。

加热工具常用的有水浴、压力釜、沙浴、变阻电炉和电热板、专用电热干燥箱以及微波炉。微波炉配合压力容器可以节省试剂和缩短消解时间。

3．消解温度、时间和压力要求

分析方法中所制定的不同待测组分的消解操作，主要取决于待测组分的性质、选用合适的加热工具。消解时间与样品性质和要求待测组分转变形态或价态的难易程度有关。重金属如铜、铅、锌、镉，要求样品消解至清澈透明时，即为完成消解操作，而有机氮的凯氏法，要求在清澈透明后，还需继续消解 0.5 h 方可完成。

在压力容器内进行消解用以提高反应温度，使消解液充分作用，以减少消解液用量并缩短消解时间。现已有压力消解容器供应，适用于土壤或底质中金属的测定。

4．操作注意事项

（1）消解操作过程中，会产生腐蚀、刺激或有害气体以及大量水气的，应在通风柜内进行。无此类情况时，亦可在室内操作，但应注意空气流通。

（2）消解过程中既要避免损失，又要防止沾污。前者有两种因素，一是暴沸引起，二是化学反应所致。如 Ag-DDC 法测砷的消解，一旦硝酸量不足，溶液内有机物炭化，色泽变深而呈还原态时，由于砷变为三价而损失，测定结果必定偏低，但如消解结束后残留有硝酸而未去除，也会出现结果偏低。后者主要是由于大量使用消解试剂，尤其在测量痕量金属时，应特别留意，以使用较纯的酸液为宜。过高的空白试验值将严重影响分析结果的准确度和精密度。

（3）加酸的次序和加入量应按规定进行，并随时注意观察，避免过量或不足。不论加盐酸、硝酸或高氯酸，均应在室温或稍冷的情况下进行，防止有液体从容器中喷出。不能直接向含有机物的热溶液中加入高氯酸，否则会引起爆炸。有机质较多的样品一般先用盐酸或稀硝酸处理，待有机质绝大部分被破坏并稍冷后再加入硝酸和高氯酸进行消解，且不能将消解液蒸干。

（4）注意消解液引起的反应的影响，如钡、铅可与硫酸产生不溶物而影响测定。用氢氟酸处理时不能在玻璃或石英器皿中进行，可使用聚四氯乙烯器皿，但加热温度应控

制在200℃以下。

（5）当消解容器内壁出现黑色物质时，表明试样中的炭末被全部破坏，此时导致测定结果偏低，可加入高氯酸或硝酸加盖继续加热消解，酸形成的回流即可将黑色炭质全部消解。

（6）在加入氢氟酸飞硅时需注意加入顺序，应在将固体试样晶格大部分破坏之后，加入高氯酸等高沸点的酸之前飞硅，由于氢氟酸沸点低，加入过早飞硅效果欠佳。

2.7.2 熔融

熔融是干法消解的一种，熔融操作用于土壤、底质及固体废弃物等样品中某些组分的测定。通常将样品与固体熔剂一起置入合适的容器中，于高温下加热一定时间，使其熔融。冷却后，熔融物用水或酸浸取，完成样品的前处理。

熔剂种类较多，为单一或两种混合物，常用的有无水碳酸钠、氢氧化钠、过氧化钠、硝酸钾、硫酸氢钾和焦硫酸钾等。

用作熔融的容器，为不同材质的坩埚。一般来说，用碱金属的氢氧化物或过氧化物为碱性熔剂，可使用铂、铁或镍坩埚，不能使用银、瓷或石英坩埚；而用硫酸氢钾或焦硫酸钾的酸性熔剂，则可用瓷或石英坩埚，而不用金属坩埚。应十分注意，铂坩埚价格昂贵，使用前应熟知使用注意事项。

熔融操作包括：先以少量熔剂于坩埚中铺底，然后将样品和一定比例的熔剂充分混合，置于坩埚内，再在其上覆以少量熔剂后，置于通风柜内在电热板上徐徐加热至有机物炭化不再冒烟，然后移入高温电炉（马弗炉）内，升至规定温度并保持一定时间。含有机质的土壤、固体废弃物试样可直接在马弗炉中熔融处理。

除金属坩埚外，熔融完成后应自然降温，千万不能打开马弗炉门，以防冷空气进入导致瓷质坩埚开裂。

2.7.3 微波消解法

这是湿式消解法的发展。由于酸类使用少，消解时间快速，是目前固体废弃物试样消解的最佳选择。在微波能作用下，消解液破坏样品中的矿物质和有机物，使待测组分的初始形态转变为无机离子最高或较高价态的形式进行测定。其优点是节省时间和试剂，但由于其消解容器的体积有限，不能取较多的样品，使某些含量较低的元素的测定产生困难。

微波消解已用于土壤、固体废弃物和底质中重金属的测定。

使用微波消解的注意事项：

（1）一般微波消解器都配备专用消解罐（杯），要首先检查其密闭性，防止试样损失。

（2）注意连接好排气口和吸收瓶，且酸性气体出口要插入吸收液底部，防止酸气逸出污染环境，腐蚀微波消解装置。

（3）当消解有机质高的试样时，可用王水或逆王水，尽量不要使用高氯酸。

（4）微波消解器不能飞硅，当试样消解完全后再取出试样杯，另做飞硅处理。

（5）当用微波消解固体试样至透明的溶液后，一旦冷却或再度加热往往会出现沉淀，这时应加氢氟酸飞硅，或继续消解。

2.8 加热、蒸发、干燥和灼烧

2.8.1 加热操作

常用于加速溶解、蒸发浓缩、消解、熔融、蒸馏、回流、升华以及加快反应速度等。

1．加热方法

可分为直接加热和间接加热两类，前者是指在火焰上或电热器上加热，后者则是通过各种热载体加热。

（1）直接法。常用的有酒精灯、酒精喷灯、煤气灯、电阻炉、电热板、电加热套、高温电炉（马弗炉）、微波炉和红外辐射器等。

酒精灯灯焰最高温度可达 400～500℃，喷灯和煤气灯最高温度可达 1 000～1 200℃，红外辐射器是利用物质吸收红外辐射能，分子产生运动，使物体自身发热而升高温度，从而达到加热的目的，用于液体的蒸发浓缩，不致发生喷沸现象。

（2）间接法。间接法是以空气、液体或固体为热载体进行加热，易于控制加热温度，常用的有恒温箱、干燥箱、水浴（加热温度 97～98℃以下）、蒸汽浴、饱和盐溶液浴、空气浴（加热温度 300℃以下）、油浴（加热温度 300℃以下）、石蜡浴、甘油浴、硫酸浴、沙浴和金属浴等。

以某些盐类的饱和水溶液加热，可获得一定的温度，如 Na_2CO_3 为 104.6℃、NaCl 为 108℃、$NaNO_3$ 为 120℃、K_2CO_3 为 135℃、$CaCl_2$ 为 180℃、$ZnCl_2$ 为 300℃。

甘油沸点为 290℃，当含水分时，130℃开始沸腾，约 140℃时冒烟，甘油浴极限加热温度为 220℃。

沸点在 360℃以下的石蜡，极限加热温度为 300℃；沸点稍低的液体石蜡，加热温度极限为 200℃。

沙浴加热温度在 400℃以下，安全方便，但温度调节困难。

硫酸沸点为 338℃，加热温度极限为 250℃，如加入硫酸钾（6 份硫酸、4 份硫酸钾），则可达 360℃，加热温度极限为 325℃。当硫酸因混入有机物而使色泽变深时，加入少量硝酸钠并加热，则可使其消除。

2．加热操作注意事项

（1）安全第一。用直火加热时操作人员不得离开，万一需暂时离开，亦应请人代为照管。

（2）酒精灯使用完毕，应盖上灯罩使其熄灭，不可吹灭。要用火柴点燃酒精灯，不允许从另一酒精灯上引火。酒精灯和座式喷灯注入的酒精量不能超过容积的 2/3，用前应检查有无裂缝渗漏，橡胶管有无破裂。使用灯火时，应备一块湿抹布，以备急需。

（3）溶液加热时，应注意防止暴沸，以免发生溅失和烫伤事故。必要时可加入少许促沸剂，如沸石、碎瓷片、毛细管结等。加热易发生暴沸的溶液，宜从开始加热起，不时搅拌或轻微摇荡，直至开始沸腾时止。遇加热时间较久而未出现沸腾时，切忌摇动容器（由于溶液的过热现象，一旦摇动，极易发生暴沸），此时，宜停止加热，待温度下降后，再行搅拌或摇荡，并继续加热至沸腾。

（4）电热器在木质实验台上加热时，应有隔热垫衬物或凌空搁置。

（5）用试管加热溶液时，加热位置（灯焰）应在液面附近，用试管夹夹住，并不时摇动，管口应侧向，避免针对操作人员。

（6）使用油浴时，盛器应无裂缝、沙眼，不渗漏，液体量不宜过满，避免水滴进入，操作时最好戴防护镜。

2.8.2 蒸发

用于除去溶剂使析出溶质或提高其在溶液中的浓度，以及蒸去可挥发物质而消除干扰。

液体的蒸发速度取决于被蒸发液体表面积的大小、温度和溶剂在该温度下的蒸气压力。因此，增加蒸发表面积、升高温度和在减压或真空状态下进行，有利于加快蒸发速度。

蒸发用容器，常用的为蒸发皿（瓷质、玻璃或金属）。加热器根据溶液沸点高低而定，多用水浴、油浴、沙浴、红外灯及电热板等。

蒸发的操作步骤及注意事项：

（1）一般水溶液可置于沸水浴上加热蒸发。含溶质较多，沸点高于 100℃的溶液，亦可置于电热板或沙浴上蒸发，但应控制温度，避免剧烈沸腾，防止溅失或相互污染。遇溶液变稠或析出晶体、液体表面结成壳状时，可用洁净的玻璃棒或玻璃铲捣碎，并不时搅拌，使残余溶液继续蒸发。

（2）注入蒸发皿中的液体不应过多，通常应不超过蒸发皿容积的 2/3。蒸发皿放置在水浴上加热时，选用适当的盖圈，使蒸发皿大部分位于盖圈以下，蒸发皿中的溶液高度应低于盖圈的水平，使液面上部的皿壁也能受到加热，否则，溶质会沿着蒸发皿的壁“爬出”。

（3）含有机溶剂的溶液的蒸发，应根据其沸点高低，选用合适的加热器。避免剧烈沸腾，不得用电热丝裸露的电炉或灯焰直火加热，蒸发操作应在通风柜内进行。

（4）用水浴加热时，应随时注意加水，避免干涸而损失。

蒸发操作还应注意环境清洁，防止灰尘沾污。必要时，可在蒸发皿上方悬挂漏斗，漏斗颈朝上，用夹子固定，漏斗直径略大于蒸发皿直径，漏斗与蒸发皿间隔 1～2 cm。

2.8.3 干燥

干燥通常是指除去附在固体、气体或混在液体中的少量水分或其他溶剂的过程。

1. 干燥方法

（1）物理干燥法：

①最常用的是加热干燥法。在常压下进行的，如普通电热干燥箱（烘箱）、红外线干燥箱；还有在减压下进行的，如减压干燥箱或真空干燥箱。

②在常温常压下由自然风吹干，通常称为风干法，此法适用于不能加热干燥的易燃易爆物质或加热易使待测物挥发和变质的物质。

③在干燥器中干燥或减压（真空）下干燥，并以化学品（如硅胶）吸附蒸汽而达到干燥的目的。

④冷冻干燥法是使物质的水溶液或混悬液在高度真空的容器中冷冻至呈固体状态，而后升华脱水。

⑤针对被干燥物的特性而采用挤压、离心、甩干、机械吸附（干棉花或滤纸等）亦属物理干燥。

（2）化学干燥法：利用干燥剂与游离水结合生成水合物，或生成容易分离的其他物质，而同时又不破坏待干燥物质的干燥方法。

常用的干燥剂有金属钠、氢氧化钠、无水硫酸钠、氧化钙、无水氯化钙、无水硫酸铜、硅胶、高氯酸镁、浓硫酸和分子筛等。

常用干燥剂的干燥效率，依次为氧化钙、分子筛、浓硫酸、硅胶、无水氯化钙、无水硫酸铜。

分子筛是一种多孔性物质，具有较大的比表面积，可作为一些物质的吸收剂，不同型号的分子筛用于吸收不同的物质，具有不同的孔径、化学组成和水吸附量。

2. 操作步骤

（1）液体的干燥：

使用干燥剂脱水，按其作用分为：

①与水可逆地结合生成水合物的干燥剂，如硫酸、无水氯化钙、无水硫酸钠、无水硫酸镁、无水硫酸铜、无水硫酸钙、氢氧化钠（或钾）以及无水碳酸钾等。此类干燥剂不可能完全除去水分，因为水分在干燥剂与被干燥液体之间存在着平衡。干燥效率还与温度有关，温度升高，干燥效率降低。

②与水作用生成新化合物的干燥剂，如五氧化二磷、氧化钙和金属钠等，其与水发生不可逆反应。

干燥剂的干燥效率与其用量、干燥时的温度、干燥时间和被干燥物的理化性质有关。

使用干燥剂时应注意用量适当，否则，不是干燥不完全，就是使一部分被干燥物质吸附在干燥剂表面而造成损失。实际操作时，可先少加一些，振摇并放置片刻，如发现干燥剂有潮解现象，可再加一些，或将上清液移入另一容器，然后再加些干燥剂，作第二次干燥。

液体的干燥方法主要有：

①利用与水生成二元共沸混合物的方法，以除去少量水分或溶剂。许多与水不相溶的溶剂（除乙醚外）可与水形成二元共沸混合物，其共沸点均低于该溶剂本身的沸点，

当混合物蒸馏完毕，即剩下无水溶剂。操作时，一般蒸馏至馏出液不呈混浊即可，当温度升至该溶剂的沸点时，即能收集到无水溶剂。

②冷冻减压干燥。先使其预冻结，再减压至高真空状态，使其中的冰升华，留下干燥物质。此种方法适用于受热易遭破坏的物质。

（2）固体物质的干燥：

①常压加热干燥。对于热稳定的固体可直接放在干燥箱中，根据被干燥固体的物理性质和存在的水分形态，加热到适当温度进行干燥。

②减压加热干燥。适用于在常压下受热时易发生分解变质的物质，可在减压干燥箱或真空干燥器内进行加热干燥。在减压条件下，干燥温度可降低至 60～80℃，并可缩短干燥时间。

③常温干燥。自然风干适用于加热可使被测物挥发或分解的物质，如沉积物（底质）中总汞和有机汞的测定。

④使用干燥剂。对一些含有少量水分而需萃取待测组分的物质，可加入一定量干燥剂，并研磨混匀进行脱水，然后萃取。

（3）气体物质的干燥：

①用吸附剂吸收水分。如用硅胶、氧化铝等，因其对水有相当大的亲和力，而又不与水生成化合物，且加热后易于再生。干脱脂棉也能吸附少量水分。

②用氧化钙、五氧化二磷等干燥剂吸收水分。

3. 分子筛的应用

应用较广的分子筛是沸石分子筛，是一种含铝硅酸盐的结晶。

分子筛之所以具有高度选择性吸附性能，是由于其结构形成许多与外部相通的均一微孔，凡是比此孔径小的分子可通入孔道中，而较大者则留在孔外，借此以筛分各种分子大小不同的混合物。

分子筛常应用于吸附有机溶剂中的少量水分。

使用分子筛干燥时应注意：

（1）分子筛使用前应先活化脱水，温度为 550±10℃，在常压下烘 2 h。温度过高或过低均会影响吸附量，超过 600℃则分子筛的晶体结构会被破坏，从而降低或丧失其吸附能力。活化后的分子筛待冷却至 200℃左右，应立即取出存放于干燥器内备用。

（2）分子筛在使用之后活性降低，需再经活化后方可使用。活化前需用水蒸气或惰性气体把分子筛中的其他物质替代出来，然后再按前述活化步骤处理。

（3）使用分子筛时，介质的 pH 值应控制在 5～12 之间。

（4）分子筛只适用于除去微量水分，倘若水分过多，则应先用其他干燥剂除去水分，然后再用分子筛干燥。

4. 干燥操作注意事项

（1）常压加热干燥时，应注意既能除去水分而又不使组分发生变化，如试剂的吸附水通常在 105～112℃干燥即可除去，而结晶水则需较高的温度。

为了缩短干燥时间，也可采取增加待干燥物与空气接触的表面积的方法，如将样品

在容器内摊成薄层，并掺入一定量经烘干的海沙并拌匀。

（2）使用电热干燥箱时，应注意打开箱顶部的排气孔，停止使用时则关闭。放入箱内烘干的物品应有适当间隔，以便于空气对流。带盖容器干燥时，应将盖子打开，取出时随即盖上。保持箱内清洁，不使碎屑落入箱下部的电阻丝上。

（3）使用减压（真空）干燥时，应特别注意干燥装置的安全操作，注意适宜的真空度。操作时外部可套以铁丝网罩或以布包裹。对新的干燥箱应先试其是否耐压。注意缓冲瓶的质量，检查瓶口有无裂痕。开启干燥箱时，放入空气不宜过快，以免将被干燥物吹散。

（4）用过氯酸盐作干燥剂时，必须慎重，避免有机物、碳、硫、磷等撒在上面，否则易发生爆炸。被干燥物如能释出易燃性气体，则绝对禁止用过氯酸盐作干燥剂。

（5）一般样品在加热干燥后，应立即移入干燥器中冷却。对需干燥至恒重的物品，则应规定在干燥器中的冷却时间，各次时间均应相同，通常为 0.5 h。

（6）注意干燥器的正确使用。需开启时，用一手弯臂固定干燥器中部呈抱物状，另一手握住盖上圆顶后，徐徐向前推开器盖，亦可用两手平行同时握住干燥器两侧的下部和盖部边圈（盖沿），运用两手拇指的力量，徐徐向前推移使之打开。打开后，一手握住器盖，一手取放物品。完成取放物品后，迅速盖好，盖时亦应拿着圆顶慢慢推着盖使之密合。盖子如需放置于操作台上时，则应翻过来，使盖顶在下，盖沿磨砂朝上，避免盖沿磨砂涂抹的凡士林沾污台面。

（7）尚有余热的物品放入干燥器时，应用手将盖前后推动稍稍打开 2～3 次，每次不超过 1 s，以放出热空气。否则，会因干燥器内的空气冷却后，导致干燥器内压力降低，难以开启；或因放入较多微热的物品，盖上后由于空气受热膨胀而将盖冲开掉落。

（8）干燥器盖沿和沿口的两磨砂面涂以均匀的凡士林薄层。室温低时，会因凡士林凝固而不易打开盖子，此时，可用热毛巾热敷盖沿，待凡士林熔化后即可开启。

（9）干燥器内常用的干燥剂为硅胶和浓硫酸。加有钴盐的变色硅胶，可用纱布包裹后放入干燥器底部。如其发现变红，应取出在烘箱中以 105～110℃干燥至变蓝色后，可反复使用，硅胶一旦变黑，则失去吸水能力。用浓硫酸作干燥剂时，宜将酸装入容积合适的烧杯内，装至 2/3 满，加盖表面皿，放入干燥器底部，上加带孔瓷板。开启或搬动时，注意避免晃出酸液。带暗褐色的不纯浓硫酸由于可产生氧化硫气体，因此不宜使用。真空干燥器不宜用浓硫酸作干燥剂。

2.8.4 灼烧

将固体物质加热并逐渐升高温度使之脱水，除去挥发性物质，继而使有机物炭化，最后在高温下得到最稳态的残渣，进行的操作即为灼烧，亦称煅烧。

灼烧设备有酒精灯、煤气灯、酒精喷灯以及高温电阻炉，如箱形电阻炉（马弗炉）和管状炉。灼烧容器有瓷质、石英或金属材质的坩埚。

根据物品的性质和在不同温度下的稳定性而选择灼烧设备、容器和温度。灼烧是否达到要求，通常以被灼烧物品是否达到恒重或通过对灼烧后残余物色泽的观察来确定，然后决定是否继续灼烧，或做适当处理（如加适量助灰化剂或滴加少许水及适当溶剂使

之湿润，加热蒸干）后，再行灼烧。

灼烧操作通常分两步。先在通风柜内用酒精灯或在可调电炉上徐徐加热，以除去水分和挥发性物质并继之炭化，至不再冒烟。此步骤注意遇到水分较高的物品时必须先充分干燥，以避免飞溅造成损失，而后逐渐提高温度。如含有机物较多，开始焦化时易出现被灼烧物随挥发性气体上喷而致溢出坩埚外的情况，应予注意。

结束上述步骤后，方可移入马弗炉中，在设定温度下进行灼烧。

使用马弗炉时，应注意在温度很高时，严禁打开炉门，否则，可造成因冷空气突然进入，而使炉膛损坏、坩埚碎裂或吹走坩埚内容物而造成损失，即使炉温已下降至 200℃以下，开启时亦应动作徐缓。带变阻器手柄的升温装置，应逐步分阶段的徐徐上升温度，而不应一次将变阻器调至最大。上升至所需温度后，将变阻器手柄往低温处移动，再调节自动控制转钮到断接点，以保持恒温。放置在炉膛内的容器数量应适当，使容器间有一定的间隙。保持炉膛内清洁，避免容器内溢出物、金属碎屑等与之粘结，影响以后的使用。新炉或较长时间停用后重新使用时，应预先在低温下烘烤驱潮，然后再升高温度，以防炉膛爆裂。

2.9 过滤

过滤通常是指将悬浮在液体（或气体）中的固体颗粒分离出来的操作。液体的粘度、温度以及过滤时的压力、滤孔的大小和沉淀物的性质等会影响过滤的速度。

在真空条件下过滤要比常压下过滤快得多，但呈絮状的沉淀物因压力增大而严密地贴附在滤器上，会堵塞滤孔，因此，絮状沉淀物最好在常压下进行过滤。

过滤时常常会出现吸附现象，尤其是用滤纸或纤维素类物质时，会发现如染料和其他染色物质产生的明显的为滤料所吸附的情况。

2.9.1 滤器

（1）玻璃漏斗。其锥体角度应为 60°，颈略细长，颈下出口处磨成 45°角。

（2）玻璃滤器（亦称沙芯漏斗或垂熔漏斗）。常用的有坩埚式和筒形漏斗式，其过滤板由玻璃粉熔结而成，市售品所称滤孔孔径为平均孔径，有 G1～G6 六个型号，G1 型孔径为 80～120 μm，G5 型为 2～5 μm，G6 型小于 2 μm。玻璃滤器最适用于需要在 150℃以下烘干的沉淀物的过滤。滤器耐酸力强，但不能用于过滤氢氟酸、热浓磷酸、热或冷的浓碱液、沉淀呈浆状的滤液以及含有活性炭的溶液。

（3）古氏坩埚。为底部有许多小孔的瓷质坩埚，并有一块铺于坩埚底部的多孔瓷板。

（4）布氏漏斗。为一多孔的瓷质漏斗。

（5）滤膜抽滤专用装置。

2.9.2 滤料

（1）滤纸。由纯植物纤维组成，市售分定性和定量两类，其最大差别为灰分的含量。

定量滤纸的灰分含量不大于0.01%，因此，多用于使沉淀物和滤纸一起灼烧的操作中（注意，只有当燃烧滤纸的产物和炭不会与沉淀产生反应时，方可使滤纸和沉淀物在一起灼烧），亦称无灰滤纸。定量滤纸的规格根据其对沉淀物的分离性能而分为快速（氢氧化铁）、中速（碳酸锌）、慢速（硫酸钡）三种。定性滤纸亦分快速、中速、慢速三种，仅供一般过滤用。滤纸不耐酸、碱的腐蚀。

（2）滤膜。具有其他滤料所没有的特性，其孔径比较均匀，孔隙率高，流速快，滤膜较薄，过滤液体时吸附极少。滤膜又是一个连续的整体结构，在清洗处理后，不带有脱落下来污染滤液的纤维和颗粒。

滤膜的材质有硝酸纤维素、醋酸纤维素以及两者的混合纤维素。此外，还有聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯等。玻璃纤维滤膜是以玻璃纤维为材质，用于水中叶绿素的过滤，避免了有机溶剂提取时的溶胀现象的发生。

滤膜又可分为微孔滤膜和直孔滤膜。前者一般是利用溶剂蒸发来成孔的，其孔隙率高，具有一致的高交联孔径；后者主要是一种聚碳酸酯薄膜，膜上有直形小孔，孔径大小一致，是用激光打孔。

滤膜由于原材料和生产工艺而带入纳克级的重金属，用5%盐酸有较好的洗除作用。

滤膜的孔径常用的为 0.2～1.2 μm，其中 0.45 μm 作为可溶态和悬浮态的界线，小于0.45 μm 的为可溶性成分。

（3）石棉纤维混悬液（石棉浆）。石棉具有耐酸、碱腐蚀的特性，因此可过滤浓酸或浓碱液，亦可进行高温灼烧。

（4）其他滤料如绸、毛织品、合成纤维和棉布等，有时亦可作为滤料。

2.9.3 过滤操作

一般有常压过滤、减压（或真空）过滤、增压过滤三类，并配合以在常温、冷却或加热情况下操作。

1. 常压过滤

最常采用的为滤纸和玻璃漏斗。选择大小合适，并根据需要而定快速、中速或慢速以及定量或定性滤纸，折叠成顶端略大于 60° 角，以保证滤纸与漏斗紧贴，使流下的液体在漏斗颈里形成液柱，加速过滤。亦可将滤纸折成扇状，扩大过滤面积。无论采用哪一种折叠方法，均应注意滤纸边缘要比漏斗上边缘低 0.5～1 cm，不能使两者齐平，更不能高出漏斗边缘。

需集取全部滤液或沉淀时，选用与待滤液相同的溶剂使滤纸湿润后，将待滤液分次移入漏斗内，过滤到最后时，用合适的洗涤液或溶剂洗涤。如仅需分取部分滤液供测定时，则在溶液定容之后，用干滤纸过滤，并弃去初滤液。应注意待滤的液体只能注入到距滤纸边缘约 0.5 cm 处，再多则会使沉淀“爬”到漏斗上去。

溶液由烧杯倾注入漏斗内时，可将玻璃棒与烧杯嘴紧贴，并使玻璃棒垂直，下端对着滤纸一边，并尽可能接近，但不能接触滤纸，亦不要直立在滤纸锥体的中心。缓缓倾斜烧杯，使上层清液经玻璃棒注入漏斗。漏斗内的液体尚未全部流尽时，就应继续倾注。

需要集取全部沉淀物或滤纸所进行的过滤，通常分三步操作。首先是以倾注法，把尽可能多的上清液先过滤，并将沉淀进行初步洗涤，然后将沉淀移入漏斗内，最后清洗烧杯。必要时，借助带橡皮管套的淀帚和从洗瓶中吹出的水或专用洗涤液洗出烧杯内的残余沉淀。

过滤和洗涤应一次完成，不能间断，特别是胶状沉淀，否则会造成过滤困难。

根据固相或需要分离的沉淀物的量来选择漏斗和滤纸的大小，使沉淀物在滤纸内不超过 1/3 高度，余留的容积可用来容纳洗涤沉淀物的水或洗涤液。

每次倾注完了时，必须先徐徐扶正烧杯，随烧杯的直立而缓慢地把杯嘴贴着玻璃棒向上提，待玻璃棒与烧杯完全平行时，将玻璃棒移入烧杯内。这样，才能避免留在棒端和烧杯嘴上的液体流到烧杯外壁上去。

2. 减压（或真空）过滤

采用减压过滤是为了加快过滤速度，常用于胶体溶液、沸点较低的溶液或颗粒很细小的沉淀。

（1）滤膜过滤。由滤膜和专用滤器组成，将合适孔径的滤膜置于可拆卸的圆筒形漏斗的漏斗颈部分的网状多孔板上，然后与上部圆形漏斗适度旋紧，漏斗颈连接抽滤瓶，瓶后再连接安全瓶和水泵（或真空泵）。亦有漏斗颈部分与抽滤瓶合而为一的商品，使用操作相同。开始抽滤时，应逐渐降低瓶内压力至过滤速度符合要求即可。过滤结束停止抽气时，应由安全瓶慢慢放气，以避免冲坏滤层。

（2）玻璃滤器过滤。新的滤器在使用前，应以盐酸或铬酸洗液抽滤一次，随即用蒸馏水冲洗抽滤干净。每次用毕应及时清洗，以避免因沉淀物堵塞而影响过滤效率以及因沾污而影响以后的使用。油脂类可用有机溶剂洗涤；糖类、粘胶等可用盐酸、热氨水或热的硫酸和硝酸混合液洗涤；其他有机物亦可用温热的铬酸洗液浸泡，放置过夜，最后用自来水进行反向加压冲洗，将微孔中的沉淀物冲出。

（3）古氏坩埚过滤。首先制备石棉纤维混悬液（石棉浆）。取适量市售酸洗石棉置于烧杯中，加水并搅拌，弃去块状物。当较粗的石棉纤维下沉而较细的尚未下沉时，把上部细的纤维和水一起倾倒入另一烧杯中，使粗、细石棉浆分开。

将坩埚置于带橡胶垫圈的圆筒形漏斗中，漏斗颈上的橡皮塞插入吸滤瓶，然后连接安全瓶和水泵或真空泵。将较粗的石棉浆倒入坩埚内，使之形成厚薄适中的过滤层，待纤维下沉后，徐徐抽气。此时，透过石棉层看时，应正好看不清坩埚底上的小孔。再倒上一点较细的石棉浆，铺上一层细纤维。然后压上多孔瓷板，再加上一些细石棉浆，抽气使瓷板固定。在抽气下，不断注水抽滤，直至滤液清澈止。停止抽气时应由安全瓶慢慢放气。制备完毕后，进行干燥、灼烧，冷却后称量。

（4）布氏漏斗过滤。选择大小合适的布氏漏斗，漏斗颈插入橡皮塞，连接抽滤瓶。漏斗颈末端尽可能低于抽滤瓶侧管水平，其斜面对着侧管。抽滤瓶侧管连接安全瓶及水泵（或真空泵）。

漏斗内铺以一层（或两层）圆滤纸，滤纸应比漏斗内径略小，只盖住有网眼的底，而不应折弯到漏斗壁上。用少量水或合适的洗涤液使之湿润，以便于滤纸紧贴在漏斗的底面上。然后开启真空泵，调节抽气速度，控制抽滤液下滴速度，不停顿地将待滤液体

注入到漏斗中，不超过漏斗圆筒容积的一半。先过滤沉淀上部的清液，再移入沉淀，最后洗涤。抽滤完毕，先脱开安全瓶，再关闭真空泵。

3. 加压过滤

加压过滤是在过滤液表面上加压以增加过滤速度，常用于对沉淀颗粒细小或胶质沉淀的过滤。滤料多采用纤维滤膜，滤器则为合金材质的耐压装置，具有密封和能承受一定压力的性能。

4. 加热过滤

常用于进行再结晶操作，即用于保持一定温度的热溶液的过滤。所用滤器为金属材质的热滤漏斗（保温漏斗），上开两孔，旁侧伸一斜向下的支管，漏斗下端塞以钻孔的橡皮塞以插入玻璃漏斗。将热滤漏斗固定在三角架上，从上孔加入一定量的水（八分满），在侧管下端用酒精灯加热使隔层内的水升温。在操作过程中，随时向孔中补充加入少量热水。

过滤易燃液体时，不能用明火加热，可改用水蒸气加热的热滤装置，用电热板加热水蒸气发生瓶。

此外，还可以用红外线灯加热，使溶液升温，达到热滤的目的。

5. 冷却过滤

冷却过滤装置是一底部中空的碗状金属或玻璃制的漏斗，中空处塞以橡皮塞，钻两孔，一孔插入过滤用漏斗，一孔插入导出管。在碗状漏斗和过滤用漏斗中间装入冷却剂（通常用冰和盐的混合物），在进行过滤时，可加盖表面皿，碗状漏斗外壁可以裹以毛毡使其保温。

2.10 结晶

物质从液态或气态形成晶体的过程，称为结晶，而以从水溶液中结晶得到的产品最为常见。

结晶是利用物质在不同的溶剂中具有不同的溶解度，以及温度对溶解度具有影响的特性，从而达到除去其中的杂质或分离出纯物质的目的，结晶法是提纯固态物质的重要方法之一。

产生结晶的方法可分两类。一类为将溶液蒸发到过饱和而结晶，这种方法一般用于溶解度随温度变化不大的物质；另一类为将溶液冷却达到过饱和而结晶，这一方法一般用于溶解度随温度下降而显著减小的物质。

结晶操作步骤：

（1）将欲提纯的物质置于烧杯中，加入少量合适的纯溶剂。根据溶质的理化性质和提纯目的选择溶剂，具体要求为：应不与欲纯化的物质发生化学反应；对欲纯化的物质在较高温度时具有较大的溶解能力，而在较低温度时溶解能力大大减小；对可能存在的杂质的溶解度甚大，从而能把杂质留在母液中，不随或少随晶体一同析出，或对杂质溶

解度极小，很少溶于热溶剂中；沸点不宜太高，以免溶剂附着于晶体表面不易除尽。

（2）加入溶剂后，必要时可以加热以提高溶解度，并力求得到饱和溶液。应注意加热温度要根据欲提纯物质的理化性质进行选择，对加热可致分解的物质要严格控制加热温度。

（3）制成的饱和溶液经热滤漏斗过滤入结晶皿或烧杯中（亦可根据情况而不经过滤），当热饱和溶液冷却时，开始从溶液中析出溶质，必要时可用冰盐浴。冷却的温度愈低，析出的结晶沉淀越多。

（4）析出的结晶可采取移去母液后获得，亦可用过滤的方法分离，并用少量冷的纯溶剂加以洗涤，洗涤前得到的液体（母液）在该温度中仍是饱和溶液，采用继续降低温度的方法（对加热稳定的物质还可以采用蒸去部分溶剂的方法），可从中再结晶分离出一些溶质。

（5）已分离出（或滤出）的结晶物质移入洁净的蒸发皿或烧杯中，根据结晶物质的不同特性，或加热干燥，或常温真空干燥。

结晶主要分为两个阶段，即晶核的形成和晶核的成长，两者通常是同时进行的，但也多少可以独立加以控制，析出晶体的大小与溶质的溶解度、溶液的浓度、冷却速度、诱导因素（指是否加入晶种、摩擦器壁、搅动溶液）等有关。通常溶液的过饱和度不是很大时，由于晶核的数目比较少，晶核可以缓慢成长得到较大晶体，而且晶体也比较完整，可以采用摩擦皿壁和使溶液静置的方法达到目的。大晶体的慢速生成有利于纯度的提高，因此在操作时要避免晶体生长速度太快。如果溶液的过饱和度很大，则容易生成细小的不完整的晶体。另外，冷却速度快或剧烈搅拌，也容易得到细晶，细晶的快速生成由于包含杂质，不利于制备物纯度的提高，且挟带较多的母液而不易洗涤，或在充分洗涤时造成结晶的损失。必要时，可重新加热溶解，调节冷却速度，更加小心地进行结晶。

为了获得很纯的物质，在第一次结晶后，可以按上述操作再结晶一次，重结晶次数越多，收得率越低。提高结晶的收得率，除利用温度对物质溶解度的影响外，还可利用溶剂的因素，即物质在不同溶剂中的溶解度不同。例如，某物质在水中有较大的溶解度，而在乙醇中溶解度较小，由此，可将该物质先溶于水使之形成饱和溶液，然后加入乙醇，使之析出结晶。反之亦然。

当溶液中同时含有几种溶质时，可以利用在同一溶剂里不同的物质在不同温度下的溶解度不同进行提纯分离。即在某一定温度下，溶液对某一物质是饱和的，对于另一物质则是不饱和的。当第一种物质在进一步冷却而开始析出结晶时，第二种物质仍然完全溶解在溶液里，由此达到分离的目的，这一方法称为分级结晶法。

为了获得溶质浓度较高的溶液或从晶体中除去附着的溶剂而采取的加热操作，应注意加热温度可能给待结晶物质带来的影响，如过硫酸钾水溶液加热至 65℃时即可开始分解。

2.11 离子交换

离子交换分离是利用离子交换剂与溶液中的离子之间所发生的交换反应来进行分离的

方法，是一种特殊的吸附过程。用于带相反电荷的离子之间的分离，还可用于带相同电荷或性质相近的离子之间的分离。此外，亦可用于痕量物质的富集和高纯物质的制备等。

2.11.1 离子交换树脂概述

1. 离子交换树脂的性质

离子交换树脂是一种高分子量的有机聚合物，其网状结构在水、酸或碱溶液中极难溶解，与一些有机溶剂、氧化剂等基本不发生作用，对热亦比较稳定。在网状结构的骨架（R）上，有许多可以电离的、能被交换的活性基团，如磺酸基（$—SO_3H$），将这种树脂浸泡在水中时，磺酸基上的 H^+能与外来的阳离子发生交换反应，如 Na^+被吸着在树脂上，而与 Na^+等当量的 H^+被交换释出。

同样，当活性基团为季胺基（—NOH）时，在水中季胺基上的 OH^-能与外来的阴离子发生交换反应，如与 Cl^-等当量的 OH^-被交换。

活性基团越多，交换能力就越大；活性基团不同，能交换的离子种类就不同。交换容量表征离子交换树脂交换能力的大小，它有两种表示方法：一种是以每克干燥树脂能交换离子的毫摩尔数表示，称为重量交换容量，单位为 mmol/g；另一种是每毫升湿树脂交换离子的毫摩尔数，称为体积交换容量，单位为 mmol/ml。

网状骨架的网眼密度不同，交换反应的选择性就不同，网眼由交联剂形成，交联剂的重量百分比就称为交联度。国产树脂的交联度一般为 4%～14%。树脂的交联度小，则水溶胀性强，加水后树脂的膨胀性大，网状结构的网眼大，交换反应快，体积大的或小的离子都容易进入树脂，交换的选择性低。相反，树脂的交联度大，水溶胀性弱，加水后树脂的膨胀性小，网眼小，交换慢，体积大的离子不容易进入树脂，因而具有一定的选择性。

2. 离子交换树脂的分类

一般使用的有聚苯乙烯型（淡黄色）、酚醛型（深褐色）和聚甲基丙烯酸型等类型。

（1）活性基团是强酸性的磺酸基时，称为强酸性阳离子交换树脂，用于交换阳离子，其交换容量受外界酸度影响不大，适用的酸度范围较广。

（2）活性基团是弱酸性的羧基（—COOH）或酚基（—OH）时，称为弱酸性阳离子交换树脂，用于交换阳离子。这类树脂具有酸效应，羧基在 $pH<4$、酚基在 $pH<9.5$ 时，它们与 H^+结合很紧，几乎不起交换作用，控制酸度可用于分离不同强度的有机碱。

（3）活性基团是强碱性的季胺基［氯型（NCl）或羟型（NOH）］时，其中的 Cl^-或 OH^-能与阴离子交换，称为强碱性阴离子交换树脂，用于交换阴离子。

（4）活性基团中含有伯胺基、仲胺基或叔胺基的，称为弱碱性阴离子交换树脂，弱碱性树脂由于对 OH^-的亲和力大，所以在碱性溶液中不宜使用。

（5）除上述外，还有螯合型离子交换树脂，在其结构中有与金属离子形成螯合物的基团，因此对某些多价金属离子具有良好的选择性；两性交换树脂，在结构中有酸性基和碱性基，能进行两性反应；电子交换树脂，能促使电子转移，具氧化-还原作用。

3. 离子交换树脂类型的鉴别

（1）将 5 ml 1 mol/L 盐酸加到约 0.5 ml 的树脂中，振摇 5～10 s 后，弃去上层的酸溶液，再用蒸馏水洗涤，并弃去洗出液，重复此操作 2～3 次，然后再加入 5 ml 10%硫酸铜溶液，振摇后弃去上层溶液，再用水洗净。若为强酸性阳离子交换树脂，就会吸着水合铜离子 $Cu(H_2O)_4^{2+}$而呈蓝色；如系弱碱性阴离子交换树脂，其活性基团中的氮原子将与 Cu^{2+}配位而出现与 $Cu(NH_3)_4^{2+}$络离子相似的蓝色，但并非 $Cu(NH_3)_4^{2+}$络离子。

（2）再加入 6 mol/L 的氨水，此时如蓝色加深，说明是水合铜离子 $Cu(H_2O)_4^{2+}$，证明为强酸性阳离子交换树脂；如果蓝色不加深，证明是弱碱性阴离子交换树脂。

（3）在第一步鉴别中，若树脂颜色不变，则可能是弱酸性阳离子交换树脂或强碱性阴离子交换树脂。因为后者不会吸着 Cu^{2+}，而前者在高酸度下也不吸着 Cu^{2+}。在此情况下，可用蒸馏水将树脂洗净，并加 5 ml 1 mol/L 的氢氧化钠溶液振摇，用蒸馏水洗涤 2～3 次后，以酚酞反复多次检查洗出液不显红色时，再在树脂上加酚酞试液，若是强碱性阴离子交换树脂，就会吸着酚酞的阴离子而产生红色。

（4）在第三步鉴别中若不呈红色，可加 5 ml 1 mol/L 的盐酸振摇，用蒸馏水洗涤数次，直到用 0.1%的甲基红-乙醇溶液检查洗出液不显红色时为止，再在树脂上加甲基红溶液，如为弱酸性阳离子交换树脂，就会吸着甲基红的阳离子而呈红色，若不显红色也不变色，则说明此树脂失效，即无离子交换能力。

4. 混合树脂的分离

当两种树脂混合时，可进行粗略的分离，供做一般实验时用。

将树脂置于饱和食盐水中，强碱性阴离子交换树脂比重小而上浮，强酸性阳离子交换树脂则下沉。如树脂间的比重相差较小时，则难以分离。

5. 离子交换亲和力和交换速度

树脂对离子的亲和力的大小决定于水合离子的大小和电荷数的多少，水合离子半径减小，树脂对这些离子的引力就增强，即亲和力增强。水合离子半径的大小与每个离子结合的水分子数有关，但其数值还受温度、浓度、介质等条件的影响。

交换速度的主要影响因素是外扩散与内扩散。

离子进入树脂结构，并在充满水的网状结构中扩散到活性基团附近，此过程称为内扩散。

离子交换反应的过程是先外扩散，继之内扩散，最后被交换下来的离子按照相反的方向，先内扩散，后外扩散，然后进入溶液中。浓度、温度和搅拌速度可影响扩散速度，离子浓度越大、温度越高和搅拌速度越快，则外扩散越快。

影响内扩散速度的因素，除浓度和温度与外扩散相同外，还有离子的电荷和半径（电荷增加则速度降低；水合离子半径越大，内扩散速度越慢）等。交联度增大则速度降低，交换容量越大，内扩散速度越慢；树脂颗粒越小，内扩散速度越快。

2.11.2 交换和洗脱过程

1. 交换过程

在交换柱上进行分离时，待交换的试液从上而下流入柱中，首先遇到上层的新鲜树脂，就会发生交换作用，此时上层已被交换，下层未被交换，中层有一部分被交换，称为“交界层”。

当试液继续注入交换柱时，交界层逐渐向下移动，直至柱的底部。如继续将试液加入柱中，则流出液内会开始出现未被交换的离子，即本来应该被交换到柱子上去的离子，开始从柱下漏出，此时即达到了“始漏点”。达到始漏点时，交换到柱上的离子的量叫做“始漏量”。始漏量是柱上的树脂实际上能交换的离子的最大量。

影响交换柱的始漏量大小的因素有：树脂的颗粒、流速、温度和酸度等。颗粒大、溶液流速大，始漏量就小；酸度越高，始漏量越小；温度越高，始漏量越大。

2. 洗脱过程

当试液加于阳离子交换树脂柱，使某阳离子被交换到柱上后，此时从柱顶加入盐酸溶液淋洗，由于 H^+浓度比金属离子浓度大，最上层的金属离子首先被 H^+置换下来，这过程称为“洗脱”。当被洗脱的金属离子流到下层，遇到未交换的新鲜树脂，又重新被交换上去。因此，在开始淋洗时，流出液中没有金属离子。由于用盐酸不断淋洗，洗出液中会逐渐出现金属离子，其浓度逐渐增加，最后又逐渐减少，直至金属离子全部被洗脱，流出液中检不出金属离子为止。在淋洗过程中，不断测定洗出液中金属离子的浓度，就可获得“洗脱曲线”或称“淋洗曲线”。以测得的离子浓度为纵坐标，洗脱液体积为横坐标，可以绘制成淋洗曲线图。

影响洗脱过程的因素有：洗脱剂的性质（与离子的亲和力）、浓度和流速。

2.11.3 离子交换树脂的使用和贮藏

树脂含有一定的水分，在贮藏和使用时应保持一定的温度，避免过分湿润或干燥、过冷或过热的反复变化以及日光的直接照射，否则，树脂的机械强度将会下降。当发现树脂干枯时，不要用清水浸泡，这样会使其因急剧膨胀而破碎。遇干枯脱水时，可以先浸泡在饱和氯化钠溶液中，逐步稀释，然后再浸泡在蒸馏水中。一般应在 5～40℃的温度范围内保存，避免与高浓度强氧化剂接触。阳离子交换树脂在低于 80℃、阴离子交换树脂在低于 40℃使用时是稳定的。中性盐型树脂比游离酸型或碱型树脂稳定。在 0℃下使用时，应注意树脂中水分的冻结。冻结、干燥和反复浸泡都会引起树脂的裂解。长期保存时，应将其转变成中性盐型，防止干燥、污染和冻结。树脂若被有机物污染或吸附达到饱和时，颜色将会加深。

树脂被油类、氧化剂、有机物、重金属、藻类或微生物污染；水中硅酸过高；水温忽高忽低的反复变化；多次反复地处于干燥和水浸状态；不及时再生等，可使树脂老化

而失去作用。

2.11.4 离子交换的操作

1．树脂的选择和处理

（1）用于提取、分离、吸附及精制等不同目的，需要选择性能不同的离子交换树脂。通常吸附无机阳离子或有机碱时，用阳离子交换树脂；吸附无机阴离子或有机酸时，则用阴离子交换树脂。金属离子为带负电荷的络离子时，亦用阴离子交换树脂。

在确定所用的树脂后，尚需决定交换基的种类。对于吸附性强的离子，可采用弱酸性或弱碱性离子交换树脂；对于吸附性弱的离子，则应采用强酸性或强碱性的离子交换树脂。在数种离子共存的情况下，应先使用吸附性弱的，然后依次用吸附性强的离子交换树脂。另外，还应考虑树脂的粒度和对化学试剂的稳定性和耐热性。

（2）树脂的处理。商品树脂通常为中性盐型（Na^+型、NH_4^+型、Cl^-型、SO_4^{2-}型），使用时应根据阴、阳离子交换树脂的活性基团中可被交换的不同离子，先将其处理成所需类型。在漂洗后，阳离子交换树脂可用 10%盐酸处理，使之变成 H^+型，也可用 10%氢氧化钠或氯化铵溶液处理，使分别转成 Na^+型或 NH_4^+型。

阴离子交换树脂用 10%氢氧化钠溶液处理可得到 OH^-型，若用 10%氯化钠或硫酸钠溶，则分别得到 Cl^-型或 SO_4^{2-}型。

以制备去离子水所用树脂的处理为例：

①新树脂的预处理：以 50 目筛孔进行过筛，除去碎屑后，置于搪瓷盘中，用约为树脂体积 2～3 倍的 20%氯化钠溶液浸泡 18～20 h 后，用水反复漂洗干净。然后用 95%乙醇浸没树脂层，搅拌并浸泡 24 h，以除去醇溶性杂质。弃去乙醇，再用水漂洗至洗液无色、无乙醇气味为止。

②阳离子交换树脂：经上述处理后，选用 5%～10%盐酸浸泡过夜，继而用水漂洗至洗出液 pH 为 3～4，然后用 4%～6%氢氧化钠溶液浸泡 2～3 h，再用水漂洗至 pH 为 9～10。将树脂带水装柱，用 5%～10%盐酸徐徐淋洗柱子，直至流出液的酸浓度与注入的酸浓度相近（此转型操作，盐酸需用量较多），最后用去离子水淋洗至 pH 约为 6 时为止。

③阴离子交换树脂：经前述处理后，将树脂带水装柱，用 5%～10%盐酸淋洗至流出液检查无 Fe^{3+}（硫氰酸铵溶液不显色），用水淋洗至 pH 为 5 左右，再用 4%～6%氢氧化钠溶液淋洗至流出液中无 Cl^-（加硝酸酸化、用硝酸银溶液测试），最后用去离子水淋洗至 pH 约为 8。

④树脂的再生处理：在使用一定时间后，杂质离子逐渐交换了活性基团上的 H^+或 OH^-，使树脂的交换吸附能力逐渐降低，最后失效。此时需进行再生，使之恢复原来的交换性能。

先将树脂从柱内倒入搪瓷盘中，弃去脏物或已变色树脂，用水反复漂洗，然后再带水装入柱中。如系阴、阳离子交换树脂混合床，则应先将其分开。即将混合树脂浸泡入饱和氯化钠溶液中，强酸性阳离子交换树脂下沉，从而得以分开，再用水反复漂洗。

阳离子交换树脂，用约为树脂体积的 2 倍量的 5%～10%盐酸淋洗（流出液检查至无

钙离子)，然后用去离子水淋洗至 pH 约为 6。

阴离子交换树脂，用约为树脂体积的 4 倍量的 4%～6%氢氧化钠溶液淋洗（流出液中检查至无 Cl^-)，再用去离子水淋洗至 pH 约为 8。

注意：整个再生操作过程不可间歇或中断。再生时加入的酸或碱液的流速不宜过快，以免再生不完全。

树脂再生亦可先用 20%氯化钠溶液浸泡 12h，然后按新树脂处理方法进行。

2. 离子交换装置

可分静态交换和动态交换两类。前者是将待交换溶液与树脂一起放置在容器中，并不时搅拌或振摇，以完成离子交换过程。后者是将树脂装柱，让试液流过，交换出来的离子随时被排除，交换效率较高。

装柱时树脂应带水移入柱中，防止混入气泡，柱下端可塞入少量玻璃棉，树脂上面亦覆以少许。

装柱以后，必须使树脂层始终浸泡在液面以下。一旦发生树脂上层液体流干，树脂层中就会进入气泡，使部分树脂失去作用。必要时，应重新装柱。

3. 柱上操作

通常操作步骤有交换、洗涤、洗脱和再生。

将带有相同电荷的几种离子交换到柱上，用洗脱剂把它们分别洗脱并相互分离的方法，称为离子交换层析法。利用离子交换层析分离时，洗脱曲线的重复性很重要，因此，绘制洗脱曲线与分析试样的条件必须一致，并应注意以下几点：

（1）绘制的数次洗脱曲线，应具有良好的重复性。分析时宜使用自己绘制的洗脱曲线数据（例如集取某一范围的洗脱液，测定某一离子)，不宜随意引用资料上的数据。

（2）绘制洗脱曲线与分析试样时，应注意相同的共存离子。

（3）应使用同一批树脂，最好是同一根交换柱。

（4）应使用同一批配制的洗脱液，控制相同的流速，并在温度变化不大的条件下操作。

2.12 粉碎、研磨和过筛

将样品或固体试剂加以粉碎，其目的是为了增加固体表面积，以加快反应速度、加速溶解，以及便于两种不同固体物质的充分混合。

固体物质的粗碎和中碎，可采用鄂式碎样机和盘式碎样机，或用铁锤人工敲击的方法。细碎则通常用研钵或具研钵的研磨机研磨来完成。生物样品有专用的组织捣研机，用以制备匀浆样品。

2.12.1 研钵种类

根据材质而分，常用的有玻璃研钵、瓷研钵、玛瑙研钵和铁研臼。

一般固体的研细可用瓷研钵，其体积大小则根据待研磨的固体数量而定。研磨易粉

碎的固体物质（如试剂），可用玻璃研钵。对较硬的固体（如底质等），则多用玛瑙研钵。玛瑙的硬度较大，达 7 度（钻石为 10 度），与大多数化学试剂不起反应。玛瑙的主要成分是二氧化硅，因此不能与氢氟酸接触，不能受热或烘烤。铁研臼用来粉碎如硫化铁、大理石等供制备气体的较大的块状物。

2.12.2 研磨操作

使用研钵时，应将研钵平稳的放置在实验台上，把适量的物料放进研钵里，一手固定研钵，另一手握住研杵，用杵小心地压碎较大块的物料，使之成细碎分散颗粒，然后使杵压在研钵壁上，并沿着研钵壁做圆周运动进行研磨。用力需均匀，速度宜适当，防止物料在研磨时甩出。

研磨过程中，可随时用刮刀或角匙从研钵壁上和研杵上刮下粘着的物质，收集到研钵中央，再继续进行研磨，直至达到所需的粉碎程度。

研磨粉碎碱性较强的物料，应注意皮肤的保护，必要时戴上清洁手套。研磨易引起粉尘或有毒挥发性物质时，应在通风柜内操作，研钵上盖以清洁纸，中心剪一小孔，使研杵穿过小孔，然后小心研磨，尽量避免飞散。

研磨过程中，一旦物料甩出在实验台上，不应再将其放回研钵中，必要时可在研钵下铺垫一张稍大的清洁纸张，待研磨完毕后，将撒在纸上的部分收集后，分别贮存。每次投入研钵的物料不应超过研钵容积的 1/3。待研磨物料较多时，可分次投入研磨。

瓷质和玻璃研钵的壁均为毛面，除需认真清洗外，亦可先以很少量的固体物置于研钵中，经研磨后弃去。

研钵的清洗除参见第一节器皿的洗涤外，也可以根据污物的性质选用不损伤研钵材质的化学方法除去。

2.12.3 过筛

过筛用的筛子按材质分有钢丝筛、不锈钢丝筛、尼龙筛、绢筛等。测定样品中的金属组分时，以尼龙筛或绢筛为宜。

筛子筛孔大小具有一定规格，以并列 1 cm 长所具有的筛孔数表示，或以每英寸所具的筛孔数表示，后者较常用。我国现用的标准筛的筛号与孔径的对照见表 2-2。

表 2-2　我国现行标准筛筛号与孔径对照表

筛号/网目	筛孔直径/mm	筛号/网目	筛孔直径/mm
10	2.00	100	0.149
20	0.83	120	0.125
40	0.42	140	0.105
60	0.25	200	0.074
80	0.177		

药筛共分九号，其一号筛筛孔内径为2.00±0.025 mm，九号筛为0.71±0.004 mm。

过筛操作

筛子使用前，应检查筛孔中是否留有前一回筛过的粉末。必要时，用吹风的方法吹去粉尘，或用乙醇浸洗后用冷风吹干。

选定筛号后，将筛叠在清洁的底盒上，然后放入少量试样，加盖，轻轻拍打旋动过筛。放置少时后，将未通过筛孔的粗粒进一步研磨，再过筛，直至全部过筛为止。

过筛完毕，立即将筛子、底盒和盖用软毛刷刷去残余的粉尘，必要时，用乙醇浸洗，吹干保存。

2.13 冷却

冷却操作多应用于测定过程中的蒸馏（分馏）、回流、降低反应速度、结晶抑制样品中微生物的繁殖以及防止蒸发、升华和分解变质，此外，亦用于试剂的保存等。

冷却手段可根据需要采取下述不同方法。

2.13.1 空气或水回流冷却

加热后的溶液，在室温下放置使其自然冷却，即为空气自然冷却。水回流冷却则是利用自来水接触容器壁使溶液冷至与水温相近。由于水温和室温差异较小，因此，在水回流冷却后，能较快与室温平衡。操作时应注意不使容器内的溶液晃出，亦不使自来水溅入容器内。

为使热溶液急速冷却，亦可用冰水浴，将容器置于其中。冰水浴的水面只能略高于容器内液面，以防容器倾倒。

2.13.2 制冷剂的使用

制冷剂常用于结晶、降低反应速度等需急速降温至比较低的温度的情况。获得制冷剂的途径有两种：

一种是利用盐类溶解时吸收热量（即溶解热），将盐类溶于水或使盐类与冰（或雪）混合，以达到降低温度的目的。如250 g $CaCl_2·6H_2O$ 和 100 g 15℃的水混合，最低温度为－12.4℃；143 g $CaCl_2·6H_2O$ 和 100 g 冰混合，最低温度为－55℃；60 g NH_4NO_3 和 100 g 15℃的水混合，最低温度为－13.6℃；45 g NH_4NO_3 和 100 g 冰混合，最低温度为－17.3℃；33 g NaCl 和 100 g 冰混合，最低温度为－21.2℃。

另一种是利用液态气体的急剧膨胀和蒸发，如液态的二氧化碳在急剧膨胀和蒸发时，会有部分二氧化碳固结成干冰。液态氮和液态空气亦具有相同作用。干冰捣碎后加入溶液中，即可获得较低的温度。做此操作时注意防止皮肤冻伤。在制取干冰时，应将钢瓶嘴向下倾斜，在瓶口处紧绑一只棉布袋，然后再开启阀门。

2.13.3 冰箱的使用

冰箱作为实验室冷藏工具，已十分普遍，在合理使用上应注意：

（1）放置处所应通风良好，稍离墙面，更不能使背面紧贴板壁，防止因压缩机过热而引发火灾。

（2）冷藏箱温度控制在4～8℃。取用物品后，门要关严，尽量缩短开门时间。

（3）有强烈气味或具有挥发性、腐蚀性的物品，应先密封包装后，再贮于冰箱内。

（4）冰箱内物品放置应有一定间隙，使上下空气对流。

（5）禁止将沸点较低的有机溶剂贮于冰箱内。

2.14 层析分离

层析分离是利用物质在两相中具有不同的分配系数，当两相做相对运动时，这些物质在两相中进行多次反复分配而实现分离。流动相为气体的称为气相色谱，流动相为液体的称为液相色谱。离子色谱是液相色谱的一种，利用不同离子对固定相亲和力的差别来实现分离。固定相装在柱内，即柱层析；做成薄层或以层析滤纸为固定相，则称为薄层层析或纸层析。

2.14.1 柱层析

（1）层析柱。上端呈圆筒形漏斗状，下端为略细的圆柱形玻璃管，亦有下端带一活塞，柱内径与长度之比为1∶10～1∶40。

柱细而长，分离效果虽好，但过于费时，且装柱困难，层析柱中吸附剂的装填对层析效果有很大影响。装填匀实，淋洗剂可在水平面上等速通过柱体，层析效果较好，容易得到水平的色层。

装柱有干法和湿法两种。前者是将吸附剂直接装入层析柱内，装填时要边装边振动以达到均匀密实，加溶剂后，柱内不应有气泡，也不应损及柱表面的平整；湿法装柱是先将淋洗剂装入柱内，再将吸附剂或预先用淋洗剂拌湿的吸附剂缓慢而持续不断地注入柱内，同时开启柱下端的乳胶管夹或活塞，使淋洗剂徐徐流出，吸附剂即渐渐沉于柱的下端，此后，继续使淋洗剂流出，直到吸附剂的沉降不再变动为止。

（2）吸附。将试液加在层析柱上，试样中的各组分就不同程度的被滞留在吸附剂上。

（3）淋洗。用适当的溶剂淋洗时，被吸附的物质就会从吸附剂上被溶剂溶解下来，即解吸附。当淋洗时，溶剂的解吸附作用是和吸附剂的吸附作用同时并且交替进行的。由于各组分对吸附剂有着不同的亲和力以及对溶剂的不同溶解度，在此过程中，对于吸附剂亲和力弱而对溶剂的溶解度大的组分便较快地随溶剂移到柱的下方，最早从柱中流出，以达到分离的目的。

在淋洗过程中，淋洗液应持续不断并保持一定的速度及适当的用量，注意不使淋洗剂的液面降到层析柱中吸附剂的表面以下。

淋洗速度太快，会使柱中的交换作用来不及达到平衡；太慢则因吸附剂的表面活性比较大，当试液与其接触时间太长，有时会导致某些组分被破坏。

（4）淋洗曲线。柱层析法分离被测物的组分时，洗脱液的应收集部分和应废弃部分，可通过测定淋洗曲线的方法进行确定和划分。其方法是在装柱后，分段集取洗脱液，逐一测定其中组分的含量，然后绘制曲线。在以后的测定中，就可根据曲线示值确定洗脱液应该收集的部分。

利用淋洗曲线，可以判别所选的淋洗剂是否适用于被测组分的收集及其恰当的用量。

2.14.2 薄层层析

1．层析板的制备

层析板有市售供应，亦可自行制备。

（1）薄板的涂布：

材质为玻璃的薄板，大小根据需要而定，涂布的方法可使用涂布器，亦可采用倾倒涂布或推刮涂布。

薄板必须洗净干燥，否则难以涂得均匀、光滑。按需要涂布一定的厚度，用于分离测定时，一般为 0.3 mm 左右。

（2）吸附剂浆液的调制：

取薄层层析用吸附剂如硅胶 G（或氧化铝 G），加适量水搅和，调制成乳状物。吸附剂的加水量和加水后的搅拌时间很重要，一般取 10 g 硅胶 G（或氧化铝 G）加蒸馏水 15 ml，搅和后再加 3～5 ml，迅速搅和，防止产生气泡。如果水量过多则吸附剂不易胶化，过少则胶化过快，不便涂层。搅和时间以调成糊状即凝胶态时为最佳。此时粘度增大，光泽洁白，过后凝胶会慢慢固化（因吸附剂中加有脱水石膏，加水调制时石膏吸水经一定时间慢慢凝固）。不同性质的吸附剂和不同的批号，其加水量和搅和时间有所不同，可按具体情况加以摸索，使制备的薄层板的毛细管状态很好，厚薄均匀，表面光滑。

当薄板涂布后，如出现厚薄不匀等现象，可将薄板在桌面上放平，一端露于桌外，用手指将薄板一端稍微抬高，迅速放开，使薄板下落时，与台面拍打，以便于浆液铺均匀，然后换一端拍打。此操作需在浆液未凝固时进行。

较好的薄层，对光观察时，均匀、无痕印和气泡点，水平看时光洁平整。吸附剂在玻璃板上的粘附程度除与石膏量和调制浆液的操作有关外，还与玻璃板的清洁情况有关。有时吸附剂从玻璃板上脱落下来，就是由于玻璃板没有清洁干净之故。玻璃板应先用洗涤液洗净，烘干，并用酒精棉擦拭，晾干后用干纱布擦光，至对光平看时无斑痕为止。

（3）薄板的活化：

将薄板置于烘箱中，在 105～120℃中加热 1 h（氧化铝薄层则在 80℃加热 30～40 min），加热后贮存于带变色硅胶的干燥器中备用。

当活化后的薄板不含水时，活性最强，含水量增加则活性降低。薄层的活性不一，则引起斑点 R_f 值发生差异，斑点会拖尾。因此，在做薄层定量分析时，应尽可能采用同批涂布并活化的薄板做实验，以减少因活性强度的差异而引起的误差。

室内湿度对薄板影响甚大，当相对湿度大于 90%时，点样后薄板暴露于空气中会吸附大量水分，降低了薄板活性，使测定的灵敏度降低，甚至不显斑点。

2. 点样

将样品提取液滴加于薄板上。通常采用体积经标定的微量毛细管或微量进样器，将样品定量地滴于薄板起点线上。

在点样操作时，特别是在做定量分析操作时很难控制点样大小的一致，因而亦有采用同一毛细管或微量进样器一次点样，力求样品各点大小一致。当试液中待测组分浓度低、最后浓缩至体积为 0.5 ml 左右时，亦可采用滤纸移样法。将直径为 2～4 mm 的圆形滤纸片，用标本针戳起固定，以微量进样器将一定体积的样品点于滤纸片，待溶剂挥发后，再反复操作至点完样品为止。将滤纸片埋入薄板起点线的圆穴内，圆穴大小应与滤纸片相同，并挖去穴内的吸附剂，点一小滴淀粉糊，粘结滤纸片。

点样间距为 1.5 cm，并在距起点 10（或 20）cm 处作一记号，表示溶剂展开前沿。

3. 展开

对展开剂的选择，一般是在同一吸附剂上，溶剂极性越大则对同一化合物的洗脱能力也越大，即在薄板上能把被测组分（若在溶剂中有一定的溶解度）推进得越远，其 R_f 值越大。因此，如果用某一溶剂去展开被测组分，当发现它的 R_f 值太小时，可考虑换用一种极性较大的溶剂，溶剂的介电常数可作为其极性的指标，介电常数较大的溶剂，其极性亦较大；或在原来的溶剂中再加入一定量的极性较大的溶剂去展开。通常采用 2～3 种溶剂按一定配比组成的系统，这一系统需要在实践中摸索确定，或以小的薄板作预试验。

展开可在方形或圆形具磨砂盖（或塞）的标本缸（筒）内进行，内壁铺贴滤纸，底部盛有适量展开剂。将薄板稍侧斜置于缸内进行展开，一般展开距离为 10～15 cm，当到达前沿规定距离时，迅速取出薄板，在室温干燥，使残留的溶剂挥发尽。

如做单向的二次层析，则按上述操作将薄层板在另一展开剂中再展开一次。

放置薄板时，需使样品的点样线与展开剂的水平面平行，不然会影响样品斑点的 R_f 值及面积大小。此时，在展开前需让展开剂在层析缸内达蒸气饱和状态，通常展开剂注入缸内数分钟后即可使用。薄层板底边浸入在展开剂中的深度以 5～7 mm 为宜。

在薄板上展开时，需注意防止出现边缘效应现象，即同一试样在同一薄板上滴加的多个平行样点，展开后，有时所显斑点并不在一条水平线上，而是近边缘较高，中间偏低，形成凹形弧线。此现象的出现是由于层析缸内展开剂的密度分布不匀所致。为此，应注意铺贴在缸（筒）内壁的滤纸应充分湿润，使溶剂蒸气在缸内达到饱和，再将薄板以板面朝向滤纸，放入缸（筒）内展开。

商品薄层层析仪亦可供使用。

4. 显色

某些被测组分在展开分离后，即可根据其色泽而测其 R_f 值，直接测定。但有些在分离后，其斑点色谱图并未显现，需根据其理化性质，用合适的溶液喷于薄板上，使色斑

显出，即喷雾显色，亦可配以加热或紫外线照射处理。

喷雾器喷出雾滴的粗细、喷雾距离等可影响显色效果。一些显色剂具有毒性，喷雾操作应在通风柜内进行。

5. 定量

斑点定量测定方法，有薄层扫描仪，亦可以目视色斑比较，或以测微方格板在放大镜下计算面积等。

薄层层析亦可作为一种分离手段，通过薄板分离出被测组分，然后从薄板上连同吸附剂一起取下，再以仪器法或化学分析法进行测定。采取这一分离方法时，可根据情况适当增加薄板吸附剂的厚度。

2.14.3 纸上分配层析操作

纸上分配层析法是用层析滤纸作为载体的分配层析法。用滤纸作载体，将试液用毛细管滴在纸的原点上，将层析纸靠原点一端的 1.5 cm 一段浸于展开剂（有机溶剂）中。此时，有机溶剂是分配层析中的流动相，滤纸上自然吸附的水分（约 20%）是固定相。由于毛细管作用，有机溶剂不断上升，试液中的组分在流动相与固定相之间发生分配作用，结果在流动相中分配系数较大的组分，随着溶剂移动的距离较远，分配系数较小的组分移动的距离较近。

衡量移动距离的远近，通常引入比移值（R_f值）。

$$R_f = \frac{a}{b}$$

式中：a——被测组分移动距离；

b——溶剂移动距离。

R_f值最小为 0，即斑点在原点处不动，最大为 1。斑点达到前沿处，在几种被测组分相互分离时，各 R_f 值相差越大，分离效果越好。R_f 值受溶剂的极性、吸附剂的吸附力、各组分的含量及空气湿度、温度等的影响。

2.15 沉淀

沉淀是重量分析中常用的一种手段。通常先将样品（分解）制成溶液，在适宜的条件下，加入一定量的沉淀剂，使待测组分生成难溶性化合物而沉淀出来。沉淀操作亦用于某些物质的分离和富集。

沉淀操作进行的恰当与否，对测定、分离（或富集）效果有很大影响。主要问题是沉淀是否完全，沉淀的粒子是否为大的晶形体以便于过滤而又不损失。避免出现共沉淀和在晶体中包含沉淀剂成分，以防止出现正偏差。

影响沉淀进行的条件，包括沉淀时溶液的温度及试剂加入的顺序、浓度、数量、速度和沉淀的时间等。因此，必须按规定的操作方法进行，不能任意改变。

沉淀操作通常是用滴管将沉淀剂逐滴加入样品溶液中，边加边搅拌，以免沉淀剂在

局部范围过浓。沉淀若需在热溶液中进行，最好使用水浴。沉淀剂如可以一次加到溶液中，则应沿着烧杯壁注入或沿搅棒加入。所用烧杯杯壁和杯底应无划痕、发毛，以防止沉淀被粘附而不易洗出。

沉淀剂加完之后，还应检查沉淀是否完全。检查方法是将溶液静置，待沉淀下沉后，于上层清液中加一滴沉淀剂，观察是否出现混浊现象，如不混浊即表示已沉淀完全；否则，应继续补加沉淀剂，直至沉淀完全为止，然后盖上表面皿，必要时放置陈化。

在沉淀反应中，沉淀的形成过程是由构晶离子经成核作用产生晶核，晶核成长为沉淀微粒，沉淀微粒聚集成无定形沉淀，或经定向排列生成晶形沉淀。

无定形沉淀的颗粒小、排列杂乱、结构疏松、体积庞大且容易吸附较多的杂质，不易过滤，而晶形沉淀的颗粒大、排列整齐、结构紧密、体积较小，易于过滤。因此，应选择适宜的沉淀条件，以便获得晶形沉淀。下述措施有助于沉淀反应进行完全：

（1）在适宜的稀溶液中进行沉淀，这样就可获得易过滤、易洗涤的大颗粒晶形沉淀，又可以减少共沉淀现象。

（2）在不断搅拌下，缓缓地加入沉淀剂，可以减少局部过浓现象。

（3）在热溶液中进行沉淀反应，既可获得大的晶粒，又可减少杂质吸附量，沉淀纯度高。

（4）进行陈化处理，即让沉淀与母液共同静止放置，充分陈化，使小晶粒逐渐溶解，大晶粒不断长大，并使不完整的晶粒转化为完整的晶粒，亚稳态的沉淀转化为稳定的沉淀。此外，还有诸如控制 pH 值、实施均匀沉淀法等措施。

为减少沉淀的沾污，应选用合适的沉淀剂，使其更具专一性；改变杂质的存在形式（如改变价态），或使用络合掩蔽措施；也可进行二次沉淀，使溶液中的杂质量显著降低；进行有效的洗涤，以洗去沉淀物表面粘附的杂质。

2.16 离心分离

液体和固体物质的混合物除了可以用过滤的方法分离外，还可借助离心机进行分离。进行萃取操作时，当两种互不混溶的液体经剧烈振摇，往往会出现乳化现象而不能分层，此时，亦可利用离心分离的方法使之分开。

离心分离所用的工具为离心机（及离心管），按外型结构可分为敞露式和封闭式，按动力来源则有手摇式和电动式。同时，需配备不同容积的离心管。

敞露式手摇离心机通常用于转速要求不高、溶液体积较少的分离操作，其便于现场携带。

封闭式机械传动的离心机，即通常的电动离心机，转速多为 2 000～3 000 r/min。高速和超高速离心机转速可达 10 000 r/min 以上。

离心操作应注意下述各点：

（1）离心管应对称放置在离心机的套管内，套管底部应垫以棉花、橡胶垫或泡沫塑料等柔软物质，以防止旋转时碰破离心管底。离心管应稍高于套管边口。需离心的管为单数时，应添加一管，并加适量液体（或水），使之对称放置。对称的各管（离心管及套管）应具有相同的质量，否则，在离心时会因不平衡而发生摇晃，影响机轴，并有可能

使离心管破碎。

（2）操作时可将已装入液体的离心管置于离心机套管内，然后在已平衡的架盘天平上的左、右盘上各放置一管。如不平衡，可在轻的一侧再添加适量液体于离心管中使之平衡，或在离心管与套管之间滴入蒸馏水直至两侧质量相等。离心管内液体不能过满，应比管上缘至少低 10 mm。

（3）启动时，应逐步调节转速，由慢至快；当停止离心时，则逐渐减速，待其自行停止转动后，方可取出离心管，不应加阻力强制停转。

（4）座式封闭式离心机在转动时，应关上离心机盖，以保证安全。

（5）离心机的转速和旋转的时间，视沉淀的性质而定。非晶形沉淀沉降较慢，转速以 2 000～3 000 r/min，离心 3～4 min。若仍未能使两相分开，继续旋转也不一定奏效，则需采用其他措施。

（6）如在离心过程中发现离心管损坏，必须立刻停机，取出套管，清除碎玻璃片并仔细用水洗净，用布擦干，以免受腐蚀。

第三章　紫外-可见分光光度法

分光光度法是获得物质光吸收特性及进行定性、定量分析的重要手段之一，其应用和发展已有 100 多年的历史。在环境监测分析中的应用极为广泛，如在水质监测中大量的非金属无机物的测定，以及部分金属离子和有机化合物的测定，均采用了分光光度法。目前国家颁布的标准分析方法中，仍以分光光度法测定的污染项目为最多。这是由于测量仪器价廉，且国产仪器早已能满足常规监测分析的需求，方法还具有较低检出限、较好的选择性和较高的灵敏度，且适宜于环境样品的大批量、较宽浓度范围的分析。本章主要介绍紫外和可见分光光度法。

3.1 基础知识

分光光度分析是根据物质的吸收光谱来研究物质的成分、结构及物质相互作用的有效手段。

1．电磁辐射的性质

光是一种电磁波，是一种以巨大速度通过空间传播能量的电磁辐射现象。电磁辐射有各种形式，最容易辨认的是光和热辐射现象。电磁辐射可用速度（C）、频率（f）、波长（λ）和振幅这些参数加以描述。

电磁辐射又具有微粒的性质，可看做是不连续的能量微粒——光子，此光子的能量和辐射的频率成正比。光子的能量越大，其频率越高，波长越短。

电磁波谱包括了波长或能量的无限范围，紫外和可见光在电磁波谱的中间位置，可见光所占的范围为 380～780 nm，这段波长范围的光是人们视觉可觉察到的，所以称为可见光。近紫外线的范围为 200～380 nm，长于 780 nm 的光波为红外线，紫外光和红外光都是人们视觉察觉不到的。

电磁波除了用波长表示其性质外，还可以用波数（ν）或频率（f）来表示，波数就是 1 cm 长度中波的数目。如波长为 200 nm 的光波在 1 cm 长度中的波数是 50 000，单位是 cm^{-1}。频率是在 1 s 内经过某一点的波数，它等于光速除以波长，单位是赫兹（Hz）。

2．吸收光谱的基本概念

每种物质都有特定的吸收光谱，可根据吸收光谱上某些特征波长处的透射比 T 或吸光度 A 的高低判别或测定该物质的浓度（或含量）。

物质的吸收光谱有线状光谱和带状光谱两种。线状光谱是由物质中原子外层的电子受光激发后发生电子能级跃迁而产生的；带状光谱则是由物质分子受光作用后发生分子

振动——转动能级变化及电子运动能级变化等因素的复合作用而产生。

电子运动能级变化（电子能级跃迁）所产生的吸收光谱出现在可见光区和紫外光区；分子振动能级变化所产生的吸收光谱出现在红外光区；分子转动能级变化则在远红外光区，甚至微波区产生吸收光谱。

物质的吸收光谱本质上就是物质中的分子或原子吸收了入射光中某些特定波长的光能量，发生了分子振动或转动能级跃迁的结果。由于各种物质具有各自不同的分子、原子和不同的分子空间结构，因此它们吸收光能量的情况也就不会相同，每种物质都有其特有的、固定的吸收光谱曲线。

各种因素对吸收谱带的影响表现为谱带位移、谱带强度的变化、谱带精细结构的出现或消失。对吸收谱带影响最大的是分子结构的变化，如饱和化合物中引入生色团和助色团、配位体场的改变、溶剂的极性、温度等。

3. 吸收曲线

待测物质溶液的吸光度或摩尔吸光系数，随投射于吸收溶液的光线波长的不同而有所变化，这种反映吸光度或摩尔吸光系数与波长关系的曲线即为吸收曲线（吸收光谱）。它反映物质在不同光谱区域吸收能力的分布情况。曲线的形状和物质的特性有关，可作为定性鉴定的依据，而在某些选定的波长下测量吸光度即可对物质进行定量分析。

通常吸收曲线的横坐标表示波长 λ（或波数 v，或频率 f），纵坐标表示透射比 T、吸光度 A 或摩尔吸光系数 ε（未知分子量的物质不能使用摩尔吸光系数）。

当物质在某波长处有最大吸收时，称为该物质的最大吸收波长，以 $\lambda_{最大}$（λ_{max}）表示，在可见光区溶液的颜色主要是由这个数值决定。$\varepsilon_{最大}$（ε_{max}）为最大吸收波长下的摩尔吸光系数。以 A 或 ε 为纵坐标的吸收曲线的最高点是最大吸收点。

绘制吸收曲线，通常是使待测物质的溶液浓度不变，在不断改变入射波长的情况下，依次测量溶液在各波长下的吸光度（或透射比），然后根据所得数据绘制吸收曲线。通常同一物质在不同浓度下测得的吸收曲线形状是一致的，若以摩尔吸光系数为纵坐标，则消除了浓度的因素。

4. 吸收定律

当一束平行的波长为 λ 的单色光通过一均匀的有色溶液时，光的一部分被比色皿的表面反射回来，一部分被溶液吸收，一部分则透过溶液，有如下关系：

$$I_0 = I_a + I_r + I_t \tag{3-1}$$

式中：I_0——入射光的强度；

I_a——被吸收光的强度；

I_r——反射光的强度；

I_t——透过光的强度。

在光度分析中，当采用同种材质的吸收池时，其反射光的强度是不变的，由反射引起的误差相互抵消，上式可简化为：

$$I_0 = I_a + I_t \tag{3-2}$$

I_a越大，说明对光的吸收越强，也就是透过光 I_t 的强度越小，光减弱得越多，I_0/I_t 的值越大。以吸光度 A 表示 lg（I_0/I_t），表示光线通过溶液时被吸收的程度。

1760 年朗伯特（Lambert）阐明了当入射光的强度和溶液的浓度一定时，溶液的吸光度与液层的厚度（l）成正比：

$$A=k\cdot l \tag{3-3}$$

1852 年比尔（Beer）提出了当入射光的强度和液层厚度一定时，溶液的吸光度与溶液的浓度成正比：

$$A=k'\cdot C \tag{3-4}$$

如果溶液浓度和液层厚度都是可变的，就要同时考虑溶液浓度 C 和液层厚度 l 对光吸收的影响，为此，可将朗伯特-比尔定律综合为吸收定律，即溶液的吸光度与溶液的浓度、液层厚度成正比：

$$A=k\cdot C\cdot l \tag{3-5}$$

式中：A——吸光度；

k——比例常数，与入射光的波长和物质性质有关而与光的强度、溶液的浓度及液层厚度无关；

C——溶液的浓度；

l——液层厚度。

透过光强度 I_t 与入射光强度 I_0 之比称为透射比（也称透光率或透光度），用 T 表示，即：$T = I_t/I_0$。从而，$A =\lg（1/T）$。

5．吸收定律的适用性

（1）如前所述，物质分子只能吸收特定频率的光，但在紫外-可见分光光度计中，是使用连续光源和单色器分光，不可能分离出真正的单色光，为了保证足够的光强，狭缝不可能无限小。因此，测定吸光度实际所用的辐射不可能是单色的，而是具有一定频率范围的谱带。实际工作中，在保证一定光强的前提下，应使用尽量窄的通带，在最大吸收波长处测定吸光度，且应在不同通带宽度下测定表观吸光度，采用外推到零通带的方法求吸收系数。只有这样才能求得精确的吸收系数。而且，吸收定律只能应用于低吸光度的场合。

只有在低浓度的稀溶液中，吸光物质之间的相互影响才能忽略，各吸光物质对辐射的吸收才会是独立的，总吸光度等于各物质吸光度之和。

（2）在建立吸收定律时，将宏观浓度 C 与微观吸光粒子数 n 看成是等效的，这意味着被测物质都是以对特定频率辐射有吸收的形态存在。事实上由于解离、缔合等原因，待测物质并不都是以对特定频率辐射有吸收的形态存在。

（3）当测量光束中有非吸收光（杂散光）存在时，将影响吸光度的测量。非吸收光的存在，降低了测定灵敏度，导致校准曲线弯曲，且其影响随着待测物质浓度增大

而增大。

（4）散射对吸光度测量有影响，特别是短波区。散射光是沿各个方向传播的，其结果是使检测器接受的光强减少，导致吸光度偏大。

引起偏离朗伯特-比尔定律的原因有以下两种：

①入射光为非单色光。严格讲朗伯特-比尔定律只适用于单色光，但实际上目前各种分光光度计得到的入射光实质上都是某一波段的复合光，由于物质对不同波长光的吸收程度不同，导致了对朗伯特-比尔定律的偏离。测定时通常选择物质的最大吸收波长的光为入射光，这样，不仅可以保证测定灵敏度较高，而且由于此处的吸收曲线较平坦，偏离朗伯特-比尔定律的程度较小。

②溶液中的化学反应。溶液中的吸光物质常因离解、缔合、形成新的化合物或互变异构体等的化学变化而改变了浓度，因而导致对朗伯特-比尔定律的偏离。因此，必须控制显色反应的条件，控制溶液中的化学平衡，防止对朗伯特-比尔定律的偏离。

6．灵敏度的表示

分光光度法灵敏度有三种表示方法：

（1）Sandell 灵敏度指数：用 1 cm 比色皿能产生吸光度 0.001 的溶液浓度，以每毫升所含待测物质的微克数表示，单位是μg/ml。

（2）摩尔吸光系数 ε：当测量光程为 1 cm，待测物浓度为 1 mol/L 时，相应于待测物的吸光度数，单位是 L/（mol·cm），ε 越大则该方法越灵敏。

例 在含 Fe^{3+} 0.1 mg 的酸性溶液中用硫氰酸钾显色，稀释定容至 50 ml，在波长 480 nm 处，用 1 cm 比色皿测得吸光度为 0.240，计算摩尔吸光系数 ε。

$$C_{Fe^{3+}}=\frac{0.1\ \text{mg}}{50\ \text{ml}}=2.0\times10^{-3}\text{g/L}$$

其摩尔浓度为：

$$\frac{2.0\times10^{-3}}{55.85}=3.58\times10^{-5}\,\text{mol/L}$$

$$\varepsilon=\frac{A}{C\cdot l}=\frac{0.240}{3.58\times10^{-5}\times1}=6\,700\ \ \text{L/(mol}\cdot\text{cm)}$$

式中：55.85——Fe 的原子量。

（3）比吸光系数 a：当光程为 1 cm，待测物浓度以μg/ml 表示时，测量吸光度 A 与浓度 C 校准曲线的斜率即为比吸光系数 a。a 相当于 1 cm 比色皿，测得待测物浓度 1 μg/ml 的吸光度数。

7．吸光度的加和性

在多组分体系中，在某一波长 λ 下，如果各种对光有吸收的物质之间没有相互作用，则体系在该波长的总吸光度等于各组分吸光度之和，即吸光度具有加和性，称为吸光度加和定律，即：

$$A_{总}=A_1+A_2+\cdots+A_n=k_1\cdot C_1\cdot l+k_2\cdot C_2\cdot l+\cdots+k_n\cdot C_n\cdot l \tag{3-6}$$

式中下标表示组分 1，2，…，n。

3.2 分光光度计

3.2.1 紫外-可见分光光度计组件

测量物质对不同波长（或特定波长）的光的吸收程度的仪器称为紫外-可见分光光度计，它由光源、单色器、吸收池（样品室）、检测器（光电转换器）、信号放大和测量、结果显示系统六部分组成。随着光学和电子学技术的发展，上述 6 个组件亦不断更新和发展，使仪器的测量精度、功能和自动化程度不断提高。

1. 光源

光源应可以发射连续光谱，发射的辐射能量具有足够的强度，有较好的稳定性和较长的使用寿命。

钨丝灯可作为可见和近红外光谱区的光源，适用的波长范围是 320～2 500 nm。

碘钨灯可作为可见光谱区光源，发射波长为 340～1 200 nm。其发光效率高于钨丝灯，且有更长的使用寿命。

氢灯和氘灯用于紫外光区，可使用的波长范围在 160～360 nm，后者的发射强度和使用寿命比氢灯大 3～5 倍。

汞灯是利用电激发汞蒸气发射紫外和可见光谱的光源，是一种线光源，低压汞灯最强的谱线为 253.7 nm，汞灯可用作波长的精确校正。

氙灯是紫外-可见兼用的高强度连续光源，适用的波长范围为 180～1 000 nm，是主要用于研究光化学反应和快速反应动力学的激发光源。

激光光源使用已开发的染料激光器，能输出波长可连续调谐的激光，可获得可见区和紫外区某特定波长的激光。由于其方向性和单色性好，具有光放大性质和良好的相关性，有广泛的应用价值。此外，还有各种波长的发光二极管，已用于氨氮、总磷等的自动在线监测。

2. 单色器

其作用为将光源来的复合光色散成各种波长的单色光，一般由入射狭缝、准直装置（透镜或反射镜）、色散元件（棱镜或光栅，现在以光栅为主）、聚焦装置（透镜或凹面反射镜）和出射狭缝组成。

（1）色散元件。色散元件是单色器的核心部件，常用的有棱镜和光栅。玻璃棱镜适于 350～800 nm 区域使用；在紫外区，可用各种类型的石英棱镜，适于 200～400 nm 区域。由于光栅制作技术的发展，目前的各种分光光度计已不再使用棱镜。光栅有透射光栅和反射光栅，后者是一抛光的金属表面上刻画一系列平行且等距离刻线或在复制光栅表面喷镀一层铝薄膜而成，其应用比透射光栅更广泛。

全息光栅是利用激光器射出的两相关光束，照射到涂有抗蚀层的毛坯片上，使干涉条纹在抗光蚀层上成像，再用适当的化学溶剂蚀去被照射部分（显影），从而在蚀层上产

生一定空间结构的干涉条纹——衍射光栅。这种制造方法可制成高质量的各种凹面光栅、透射光栅和反射光栅，刻线数目可达到每毫米 4 000 条。全息光栅还克服了刻制光栅由于机械变动和环境条件变化（温度、振动等）引起的误差，且具有消像差、杂散光低和无“鬼线”（图谱线）的特点。

（2）入射和出射狭缝。入射狭缝可限制进入色散元件的光能量，起着光栏作用，入射狭缝形状的变化也使谱线形状发生改变。单色器通常装有狭缝调节装置，通过调节狭缝宽度改变谱带的有效带宽。狭缝过大，谱带单色性变差；狭缝过小，光通量减弱，降低了信噪比。狭缝宽度一种是以狭缝两刀口间的实际宽度（mm）表示，另一种是以谱带的有效带宽（nm）表示。

（3）准直和聚焦装置。采用具有消色差特性、聚焦性能好的抛物面反射镜。准直镜将入射光束变为平行光，经色散元件分解为单色光后，聚焦于出射狭缝。

3. 吸收池（样品室）

吸收池（样品室）是盛放样品溶液的容器，由不同光程的比色皿和相应的池架附件组成。吸收池主要有石英池和玻璃池两种，玻璃池用于可见光区，紫外区和红外区必须采用石英池。

吸收池的厚度一般为 1 cm，其厚度范围为 0.1～10 cm。由于吸收池厚度存在一定误差，其材质不是完全透明的，在做定量分析时，对吸收池应做配套性试验，试验后标记出放置方向。

4. 检测器（光电转换器）

检测器是一种光电转换设备，它将光强度转变为电信号（如电流等）显示出来。检测器产生的信号必须与射入检测器的辐射能有定量关系。

常用的检测器有光电池、光电管和光电倍增管等。光电管和光电倍增管应用广泛，后者响应速度快，能检测 10^{-8}～10^{-9} s 的脉冲光，放大倍数高，频率响应范围广，是目前使用的主要检测器，也称为光电转换器。它是利用二次电子发射放大光电流的一种真空光敏器件，由一个光电发射阴极、一个阳极以及若干级倍增极所组成。

光电倍增管的工作电源应具有高度的稳定性。光电倍增管的放大倍数随电源电压的增高而增大，但不能无限制地增加高压来提高灵敏度，因为增加高压也相应地增加暗电流。光电倍增管不能接受强光或长时间的照射，否则会导致各倍增电极疲劳，灵敏度下降。

光电倍增管的暗电流来源于光阴极和各倍增电极间的漏电流、管内离子的反馈和光反馈、光阴极的温度变化、玻璃壳的绝缘性、表面清洁度和温度变化等。

5. 信号放大和测量

测量检测器输出的电流或电压信号，一般采用运算放大器。运算放大器具有高增益、输入阻抗高和输出阻抗低的特性，因而可方便地测量微小电流。

6. 结果显示

早期用表头读数，当吸光度值较大时，读数误差较大；后来采用数字显示并连接打

印装置，提高了测量精度；目前一般采用屏幕显示。吸收光谱图、操作条件和结果都可在屏幕上显示出来，并利用微处理器进行自动控制和结果处理，进一步提高了仪器的自动化程度和测量精度。

3.2.2 环境监测中常用的分光光度计

1．单光束紫外-可见分光光度计

其波长范围为 200～1 000 nm，钨灯（或碘钨灯）和氢灯（或氘灯）两种光源互换使用，200～320 nm 波段用氢灯，320～1 000 nm 以钨灯作光源。用棱镜或光栅作色散元件，多用光电倍增管作检测器，用数字显示或仪表读出。

单光束紫外-可见分光光度计具有较高的信噪比，光学、机械及电子线路结构都比较简单，适合于在给定波长处测量吸光度。但要求有一个性能很好的稳压电源，以确保光源和检测器系统工作的稳定性。

此类分光光度计型号颇多，如国产 751 型，其结构为：由光源发出的连续辐射，经凹面反射镜聚光后再反射到平面反射镜上，经狭缝进入单色器。狭缝正好位于球面准直镜的焦面上，入射光束经反射后以一束平行光射入棱镜，入射角为最小偏向角，入射光穿过 30° 角石英棱镜，被棱镜镀铝面反射，又重新穿过棱镜，色散后的光束返回准直镜，经聚焦后射到出射狭缝的焦平面上，旋转棱镜的角度，即可获得任一波长的单色光。为了消除杂散光对测量结果的影响，在出射狭缝后面装有滤光片，单色光束经过滤光片后进入样品室，经样品溶液吸收后，透射光射到光电管阴极面上，产生光电流，光电流在−2 000 MΩ 高阻上产生电位降，经微电流放大器放大后用电位差计测量，电位差与待测物质的吸光度或透射比呈定量关系，从而可以得到物质的吸光度或透射比。

2．双光束紫外-可见（近红外）分光光度计

是将单色器色散后的单色光分成两束，一束通过参比池，一束通过样品池，一次测量即可得到样品溶液的吸光度。单色光分为两束的方法有时间分隔式和空间分隔式两种。

时间分隔式双光束结构中，单色器和样品室之间装有切光器，使单色器射出的单色光转变为交替的两条光束，分别通过参比池和样品池，然后将两透射光束聚焦到同一检测器，它交替接收两光路的光信号，检测器输出信号的大小决定于两光束强度之差。

空间分隔式双光束结构中，通过光束分裂器的反射镜来获得两个分离光束，然后分别进入参比池和样品池，通过采用两个匹配得很好的检测器测量两光束强度之比。

另外，亦有采用双单色器，即用两个光栅或一个棱镜加一个光栅，中间串联一个狭缝，两个色散元件的色散特性非常接近，这种装置能提高分辨率并降低杂散光。

双光束分光光度计的特点是便于进行自动记录，可在较短时间内获得全波段扫描吸收光谱。由于样品和参比信号进行反复比较，从而消除了光源不稳定、放大器增益变化以及光学和电子元件对两条光路的影响。

3．双波长分光光度计

双波长分光光度计适用于两组分混合物的同时测定、混浊样品中微量物质的测定，以及通过测量两种物质浓度比值的变化来进行动力学研究等。

双波长分光光度计是利用样品在两波长的吸收之差来准确地测定样品的吸收值，即一波长选择在样品有吸收峰的地方，另一波长选择在样品无吸收的地方，从而不用参考样品，而用样品在两波长处的吸收差来进行测定。

其结构为：光源发出的光分成两束，分别经过各自的单色器后，分出具有任意波长差的、波长分别为λ_1和λ_2的两束单色光，借切光器调制，λ_1和λ_2以一定时间间隔交替照射装有样品溶液的吸收池，经检测器的光电转换和电子控制系统放大后加以记录。

一般双波长分光光度计，从设计上已考虑了既可以做双波长测定，也可以做双光束测定。当做双光束仪器时，单色器Ⅱ射出的单色光被遮挡板所阻挡，单色器Ⅰ射出的单色光束被切光器分为两束断续的光，交替地通过参比池和样品池，最后由光电倍增管检测信号，经放大后由记录器记录下来。当做双波长仪器时，由两个单色器分出不同波长λ_1和λ_2的两光束，由切光器切换，使其在同一光路交替通过吸收池，由光电倍增管检测信号，经放大后加以记录。

3.2.3 分光光度技术的进展

随着电子学、光学和电子计算机技术的发展和应用，使得分光光度计的准确度、测量精度、自动化程度以及应用都有了很大的发展。如色散元件的棱镜被光栅所替代，并发展为全息光栅，大大降低了杂散光，提高了光谱分辨率；双波长、三波长测量技术的应用，克服了浑浊样品背景深和吸收峰相互重叠的组分分析的困难；导数技术可分辨重叠的吸收谱带；单光束仪器与电子计算机相结合，借助于电子计算机储存信息的功能，实现了全波段扫描和时间动力学测定、固定波长分析等，并进行数据处理和操作控制，在波长扫描方式下，可以在全波长范围内任意选择所需要的扫描波段，并可计算拾取的峰、谷、点及一至多阶导数和对数光密度、散射光校正、光谱的相加减与相乘和净吸收值，还可完成多次重复的扫描并将光谱图显示在同一屏幕上；仪器附件的增加，使仪器朝一机多用的方向发展，如荧光测量、薄层扫描、积分球的使用等；电子技术的发展，使仪器具有小型化、自动化和性能稳定的特点；结果显示由微电表读数和记录器记录发展到数字显示和打印，以及采用屏幕显示和打印相结合等多种方式，并可根据需要对光谱图进行电子图形放大、自动标尺处理、峰形平滑处理，测定结果可存在硬盘或软盘中，也可直接打印出来，给分析工作带来了极大的便利。

3.3 分光光度法测量技术

分光光度法有两种。一种是利用物质本身对紫外及可见光的吸收进行测定；另一种是生成有色化合物，即“显色”以后进行测定。

3.3.1 显色反应

虽然不少无机离子在紫外及可见光区有吸收，但一般强度较弱，直接用于定量分析的较少，许多稀土元素在 200～1 000 nm 波长范围内有特征吸收光谱，可以利用稀土元素本身的吸收进行光度分析。

在光度分析中，将试样中被测组分转变成有色化合物的反应称为显色反应。能与被测组分生成有色物质的试剂称为显色剂。显色反应分为两类：缔合反应和氧化还原反应。其中缔合反应是最主要的显色反应。对显色反应的要求是：

（1）选择性好。一种显色剂最好只与一种被测组分起显色反应，或显色剂与干扰离子生成的有色化合物的吸收峰与被测组分的吸收峰相距甚远，这样干扰较少。

（2）灵敏度高。即有色化合物的摩尔吸收系数大。

（3）有色络合物的离解常数要小。有色络合物的离解常数愈小，络合物就愈稳定，光度测定的准确度就愈高，还可以避免或减少试样中其他离子的干扰。

（4）有色络合物的组成要恒定，化学性质要稳定。

（5）如果显色剂有颜色，则要求有色化合物与显色剂之间的颜色差别要大，以减小试剂空白。一般要求有色化合物与显色剂的最大吸收波长之差在 60 nm 以上。

（6）显色反应的条件要易于控制。如果条件要求过于严格、难以控制，测定结果的再现性就差。

显色剂分无机显色剂和有机显色剂两类。无机显色剂一般灵敏度较差，应用较少，常用的有硫氰酸盐、钼酸铵、过氧化氢等。有机显色剂本身一般为有色化合物，与金属离子反应生成的化合物一般是稳定的螯合物。显色反应的选择性和灵敏度较高，有些有色螯合物易溶于有机溶剂，可进行萃取光度法。常用的有机显色剂有双硫腙、铬天青 S 等。

近年来，形成多元配合物的显色体系受到关注。多元配合物指 3 个或 3 个以上组分形成的配合物，目前应用较多的是三元配合物。多元配合物可提高分光光度测定的灵敏度，改善分析特性。

3.3.2 测定条件的选择

（1）测定波长。通常都是选择最大吸收波长λ_{max}作为分析波长，以获得高的灵敏度。而且在λ_{max}附近，吸光度随波长的变化较小，波长的稍许偏移引起的吸光度变化较小，可得到较好的测定精度。但在测定高浓度组分时，为了保证足够的线性范围，亦可选用灵敏度低的吸收峰波长作为分析波长。另外，在λ_{max}受到其他谱峰干扰时，应选用其他吸收峰进行测定。

（2）测定狭缝。测定狭缝过宽，会引入其他干扰谱带或引入非吸收光，导致灵敏度下降，曲线线性关系变差。连续背景随狭缝增宽而迅速增大，信噪比下降，使检出限变差。狭缝过窄，光强太弱，就需要过大地提高检测器的增益，随之使噪声增大，不利于测量。

选择合适的狭缝宽度的方法是：测定吸光度随狭缝宽度的变化。狭缝宽度在一定范

围内，吸光度是不变的，当狭缝宽度大到一定程度之后，有其他干扰谱带或非吸收光出现在光谱通带内，吸光度减小。因此，在不减小吸光度时的最大狭缝宽度，即是应选取的合适的狭缝宽度。

（3）适宜的吸光度值范围。根据吸收定律，当吸光度 A=0.434 3 时，吸光度测量误差最小。通常应控制在 0.2～0.8 之间。如果低于 0.2，测量误差较大；若大于 0.8，可能会使工作曲线弯曲，也会产生测量误差。

3.3.3 反应条件的选择

选择反应条件的目的，是为了使被测组分在所选择的反应条件下能有效地转变为适于光度测定的化合物形态。

（1）酸度。溶液酸度不仅影响显色剂的离解、被测离子的水解和被测组分的存在形态，在有干扰组分存在时，也会引起干扰反应的改变。控制溶液酸度常采用的方法是加入缓冲溶液。在选用缓冲溶液时，应考虑其有效 pH 缓冲范围与缓冲容量，以及缓冲溶液中的离子可能引起的干扰反应。

（2）试剂浓度。当显色剂为弱有机酸时，溶液酸度的增加，会抑制显色剂的离解；干扰离子的存在会额外地消耗显色剂；为抑制不稳定配合物的离解，需加入过量的显色剂。合适的试剂浓度，要由实验来确定。

显色配合物在有机溶剂中的离解比在水相中小，可充分利用这一特点。

（3）显色时间。由于各种显色反应速度不同，以及各种显色化合物的稳定性的差异，控制一定的显色时间是必要的。溶液的酸度与显色剂的浓度等因素均会影响显色时间。

（4）温度。某些显色反应需要在较高的温度下进行，通常化学反应的速度随着温度的升高而加快，然而温度的升高，亦会使显色化合物的稳定性变差。

（5）溶剂。有机溶剂常降低有色化合物的离解度，从而提高显色反应的灵敏度，此外，有机溶剂还可提高显色反应的速度、影响有色配合物的溶解度和组成等。

（6）共存离子的干扰及消除。溶液中共存的组分可能干扰测定，一般可通过采取控制溶液的酸度、加入掩蔽剂、利用氧化-还原反应改变干扰离子的价态、选择适当的参比溶液、选择适当的波长、采用适当的分离方法等来消除干扰。

3.3.4 分光光度法的准确度和精密度

1．影响分光光度法准确度的因素

（1）辐射与物质的非吸收作用。如待测溶液有浑浊质点，辐射通过时，将产生散射效应。短波部分的散射比长波部分要大得多。散射作用对分光光度测量的影响表现为辐射通过吸收物质的光程不固定，散射光的一部分和透射光一起进入检测器，导致偏离吸收定律。

（2）仪器的非理想性。分光光度计单色光的纯度主要决定于色散元件和光路设计，大多数分光光度计只能获得近乎单色的狭窄光通带，它仍然具有复色光的性质，而复色

光可导致比尔定律的正或负偏离。

杂散光是指进入检测器的处于待测波长光谱带宽范围外的不需要的其他波长组分，主要来源于分光光度计色散元件（如棱镜或光栅、反射镜、透镜）表面的散射、单色器内壁灰尘及其他元件伤痕的反射和漫射等。杂散光可引起严重的测量误差，使样品真实的透射比与实际测得的透射比有差别。杂散光对测量的影响，很大程度上决定于试样的吸收光谱，仪器能量处于最小的波长处时，杂散光通常处于最大值。

狭缝宽度不仅影响光谱的纯度，也影响吸光度值。当出射狭缝和入射狭缝的宽度相等时，狭缝宽度引起的误差最小。

分光光度计的波长标尺未做严格校正，将使光谱测量产生误差，这种误差在吸收光谱的尖峰处更为显著。仪器的有效狭缝宽度、光度标尺准确度和波长标度尺的准确度三者是相互联系的，都会影响吸光度测量的准确度。

在入射光束偏离平行较大时，测量结果就明显的偏离比尔定律。此外，光度测量的准确度也受光度标度尺误差的影响。

（3）由于化学反应引起的对比尔定律的偏离。分光光度分析涉及的反应有酸碱反应、配合反应、缔合反应、溶剂化学反应以及各种有机反应。当反应达到平衡时，反应物和生成物各组分间存在着一定的浓度关系，而被测组分的表观浓度与真实浓度存在一定的差别，从而导致偏离比尔定律。由于化学平衡而导致的对比尔定律的偏离，一般表现为工作曲线上端（高浓度区域）弯曲，在正偏离时，工作曲线向吸光度轴弯曲，负偏离则向浓度轴弯曲。有时亦会遇到工作曲线的下端（低浓度区域）不符合线性关系的情况，如在一定条件下，形成配位数不同的两种有色配合物。

（4）不适当的实验技术。当溶剂分子与待测组分间由于形成氢键或溶剂化合物，会使吸收带变宽或对比尔定律产生偏离。溶剂中杂质对吸收光谱也会有显著的影响。

吸收池不匹配或吸收池透光面不平行时，对分光光度测量可产生误差。吸收池对光方向不同，其透射比亦有差异。吸收池的洗涤亦为重要的实验技术。

温度变化影响化学平衡，温度升高，可加快显色反应速度，但温度过高，可能导致有色配合物或显色剂破坏（分解）。另一方面，随着温度升高，光谱区的吸收带可向短波方向移动。而在低温处，吸收带的精细结构增强。

2. 仪器噪声对分光光度分析精密度的影响

由光电转换器件的阴极和阳极接合处电子流的不规则波动引起的信号散粒噪声，随测量值增加而增加，采用光电池、光电管或光电倍增管为检测器时，信号散粒噪声起支配作用，有时会影响仪器测量的精密度。

来自光源的闪变噪声，引起的透射比标准偏差与透射比成正比。由于吸收池本身的机械误差等造成的吸收池定位的不确定性所引起的误差，也与透射比成正比。

受读数装置分辨率的限制，如某些分光光度计的直读式仪表会产生浓度的误差。

此外，分光光度分析的精密度也与待测组分的浓度有关，在适当的测量条件下，精密度在0.5%～2.2%范围内变化，得到的精密度是吸光度的函数。测量吸光度小于0.2（如测定痕量组分时），会出现较大的测量误差。

通常由测量吸光度引起的误差小于化学操作引起的误差，后者包括了化学操作过程

中待测组分的损失或沾污造成的误差。为此，可进行标准样品（或加入标准回收）和空白值的分析来校正。

3.3.5 分光光度法的应用技术

分光光度法在环境监测中应用广泛，其优点是：

（1）灵敏度高。常用于测定试样中 0.001%～1%的微量成分，甚至可测定低至 10^{-9}～10^{-8} 的痕量成分。

（2）准确度好。测定的相对误差一般为 2%～5%，采用精密的分光光度计测量，相对误差可减少至 1%～2%。

（3）适用范围较广。几乎所有的无机离子和许多有机化合物都可以直接或间接地用分光光度法测定。

（4）分析成本低，操作简便、快速，仪器价格不昂贵，应用广泛。

1．单波长分光光度法

（1）单组分的定量测定：当试液是一个单组分体系，且符合朗伯特-比耳定律，则通常用单光束分光光度计进行测量，波长多选其最大吸收波长，并根据需要配用适当光程的比色皿。常用校准曲线法（亦称相对测量法），校准曲线是对标准系列各点对应的吸光度采用最小二乘法拟合而成，使所制作的校准曲线具有良好的精度。测定试样时，在和绘制校准曲线相同的条件下进行显色后，测定其吸光度，从校准曲线上查得相应的浓度（含量）。

关于校准曲线制备中应注意的几个问题，包括：

①制作校准曲线是在直角方格坐标纸上进行，以待测组分的标准系列浓度或含量（自变量）为横坐标，吸光度（因变量）为纵坐标，其相交各点，点于坐标纸上，连成直线即得。选用的直角坐标纸大小应合适，最小分度不应超过试验数据的精度，标记分度所取有效位数应与原数据相同。

校准曲线图较直观，可及时判别曲线的线性状况和存在的缺陷。

②由于绘制校准曲线图存在的随机误差和连成直线时的主观随意性，随着计算器的广泛使用，目前多采用依据数理统计的方法，求出一元线性回归方程（$y=bx+a$）（参见《环境水质监测质量保证手册》第二版，化学工业出版社，1994 年），这样可以得到各数据点的误差最小，因而是最好的一条线，即回归线。

在回归方程计算中，应注意两数相减时，常会使数字的有效位数减少很多，因此在数字运算过程中，不可过早地修约数字，应等到获得 b 和 a 的具体数值时，才能进行合理的数字修约；b（回归系数或斜率）的有效数字位数，应与自变量 x 的有效数字位数相等，或最多比 x 多保留一位。a（常数项或截距）的最后一位数，则和因变量 y 数值的最后一位数取齐，或最多比 y 多保留一位数。

③回归线的精度可由剩余标准差来衡量。当实验误差较大，尽管可以借助于回归分析，给出回归线，但由于剩余方差大，查出的结果的精确度也会较差。

④方差的大小，反映随机变量取值波动的大小。由回归系数的方差分析可知，b 的变

动大小，不仅与误差的方差有关，而且还取决于分析数据中自变量 x 取值范围的大小，如果 x 值波动较大（即 x 取值范围较宽），则 b 的波动就较小，也就是估计比较精确。反之，若原始数据是在一个较小的自变量变动范围内取得的，则 b 的估计就不会精确。因此，在制备标准系列时，应尽可能使自变量 x 的取值分散些，使 x 取值的变化范围尽可能宽些。

a 的方差不仅与 y 的方差有关，也和 x 的波动大小有关，而且还同分析数据的个数 n 有关，数据越多，且 x 值越分散，误差越小，估计量 a 就越精确。

⑤为了减小随机误差，需要增加观测数据的个数 n，通常可以在更多的不同的 x 值取值下，测量出对应的 y 值。

⑥回归方程的适用范围一般仅局限于原来观测数据的变动范围，而不能任意外推。

⑦当 x 的取值靠近回归线的两端时，预报的 y 值的精度是比较差的。反之，为了提高曲线的精度，最好在自变量 x 的端点值处，重复多做几次实验，借以用较少的实验次数，获得较高精度。这样，既可求得剩余方差，也能求得实验误差的方差。

在以空白溶液作参比的实验中，尤其应注意的是，只要空白溶液的显色强度有波动，空白值一个实验点就能使整条曲线发生上下平移，因此，最好多做几份空白试验，即使有波动，也可取其平均值。

⑧求得的回归线有无意义，除依靠专业知识进行判断外，另一指标是相关系数（ρ 或 r)。相关系数可以表示两个变量 x 和 y 之间线性相关的密切程度，相关系数愈接近于 1，y 与 x 之间的线性相关就愈密切。应注意相关系数所表示的两个变量之间的相关是指线性相关。当相关系数的绝对值大于某一定值时，y 与 x 两组数据之间才是显著相关的，求得的回归关系才是有意义的，才可用回归直线来近似地表示 x 与 y 之间的关系。在这种情况下，我们说相关性显著。

（2）多组分混合物中各组分的同时测定：当一个体系中有 n 个组分需同时测定时，可在几个波长分别测定该体系的吸光度，根据吸光度的加和性，可以列出相应的几个方程，通过解联立方程求解。在选择测量波长时，注意在每个波长下一个组分的摩尔吸光系数要远比其他组分的摩尔吸光系数为大，以便得到较高的准确度。

2．双波长分光光度法

（1）基本原理：从光源发出的光分成两束，通过各自的单色器，成为具有任意波长差，其波长分别为 λ_1、λ_2 的两束单色光，经过切光器的调制，两束单色光以一定的时间间隔交替通过有试样溶液的同一组吸收池，透过光经过检测器的光电转换系统和电子控制系统的作用，在数字电压表上显示出在 λ_1 和 λ_2 处的吸光度并有 ΔA，根据朗伯特-比尔定律：

$$\Delta A = A_{\lambda_2} - A_{\lambda_1} = (\varepsilon_{\lambda_2} - \varepsilon_{\lambda_1})\, bc \tag{3-7}$$

式中：ε_{λ_2} 和 ε_{λ_1}——分别表示在波长 λ_2 和 λ_1 处待测物的摩尔吸光系数；

b——吸收池的光程；

c——待测物的摩尔浓度。

吸光度差 ΔA 亦可用 λ_1、λ_2 的透射光强度比的对数与入射光强度比的对数之差值表示：

$$\Delta A = \log\frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} - \log\frac{I_{o\lambda_1}}{I_{o\lambda_2}} \tag{3-8}$$

式中：I_{λ_1}和I_{λ_2}——分别为λ_1和λ_2的透射光强度；

$I_{o\lambda_1}$和$I_{o\lambda_2}$——分别为λ_1和λ_2的入射光强度。

（2）双波长分光光度法的特点：可进行浑浊试样的分析。通过适当的波长组合，可进行双组分或三组分混合物的测定；当λ_1、λ_2相差 1～2 nm 时，使双波长同时扫描，可记录一阶导数光谱；采用一波长固定，另一波长扫描，记录吸收光谱，可消除浑浊背景的影响；采用双笔记录器，可记录溶液中发生的不同反应。

单波长法（单光束和双光束）和双波长法的不同之处是：双波长法用两个单色器，得到两个不同波长的单色光，测量的是两个波长处的吸光度差，使用一个吸收池，取消了参比池；在单波长法中，仅用一个单色器，采用两个吸收池，测量的是相对于参比溶液为零时待测组分的吸光度；由于试样千变万化，一般难以找到非常合适的参比，通常采用的参比也只是近似的，特别是当样品溶液浑浊时，更难找到其浑浊度与试样完全一致的参比；当样品溶液的吸光度很小时，两个吸收池的位置、吸收池常数、污染情况以及参比溶液与样品溶液组成上的差异给测量带来较大的误差，而在双波长法中，可完全避免这些误差，而且由于记录两波长间的信号差，光源电压和外电源的变化对测定无明显的影响，从而提高了测量的精密度。

（3）波长λ_2（通常称为测定波长）和λ_1（通常称为参比波长）的组合和选择：

等吸光度点法是从干扰组分的吸光光谱上选出具有相同吸光度的两个波长进行组合。寻找等吸光度点的方法有作图法，一波长固定、一波长扫描法和精密确定法。

系数倍率法是在双波长分光光度计的电学回路中，引入系数倍增器，使λ_1、λ_2处的吸光度信号分别按所选择的系数放大。

进行单一组分的双波长测定时，常以配合物的最大吸收波长（$\lambda^{MR}{}_{max}$）作测定波长λ_2，显色剂的最大吸收波长（$\lambda^{R}{}_{max}$）作参比波长λ_1，用这种波长组合方式测得的ΔA是配合物的吸光度与反应中消耗的显色剂的吸光度（由于配合物的形成使显色剂吸光度减小）的代数和，从而提高了测定灵敏度。

有时也可选用配合物的最大吸收波长（$\lambda^{MR}{}_{max}$）作为测定波长λ_2，以配合物吸收光谱下端某一点的波长作为参比波长，或者选择配合物吸收曲线斜坡上任意两个波长作$\lambda_2-\lambda_1$进行双波长测定。当待测组分（配合物）和显色剂（或干扰组分）的吸收光谱形状非常相似且大部分重叠时，虽然也能找到等吸光度点，但ΔA值小，测量误差大，此时，可在某一波长处，待测组分（配合物）的吸光度为A^{MR}，显色剂的吸光度为A^{R}，从两者的吸收光谱上求出各波长处的吸光度为$A^{MR}-A^{R}$值，再以$A^{MR}-A^{R}$值对波长作图，取该曲线的极大值处的相应波长作λ_2，极小值处的相应波长作λ_1进行双波长测量，此法测得的ΔA值较大，提高了测定的灵敏度。

此外，亦有用电子计算机选择$\lambda_2-\lambda_1$波长组合，此法适用于各种类型的吸收曲线，可解决一些人工选择波长组合难以解决的问题。

（4）双波长的灵敏度：用双波长法做混合组分的分别测定时，由于测量两波长处的吸光度差，因而其灵敏度一般不会高于单波长法。用双波长法进行单组分测定时，如果

选择显色剂的最大吸收波长作参比波长λ_1，配合物的最大吸收波长作测量波长λ_2时，由于化学反应消耗了显色剂而降低了显色剂的吸收叠加对配合物吸收的影响，使配合物的表观摩尔吸光系数增加，从而提高了测定的灵敏度。

（5）双波长法的准确度：双波长法的误差主要来源于两方面，一是试样中存在的化学或物理干扰物，前者如化学干扰物的吸收光谱与待测物的吸收光谱重叠，后者如散射干扰物的存在；二是仪器的非理想性产生的误差，包括吸收池的性质和位置、杂散光和信号失调、过大的通带以及由于多次散射或多次内反射所产生的光程不一致。

（6）双波长法的精密度：影响其精密度的因素主要是光信号波动，包括暗电流噪声、数字化噪声和热噪声。信号强度的主要误差来源是光电子发射噪声，包括电源不稳、光束调制噪声和样品形式以及读数装置分辨力的误差。

在实际测量过程中，最主要的参数是待测物和干扰物的吸光度及测量波长；稀释或浓缩试样，使待测物吸光度与干扰物吸光度的比值保持常数，可改善测量的精密度，改善波长差$\Delta\lambda$以减小摩尔吸光系数的比值，也能获得明显的效果。

3. 差示分光光度法

差示分光光度法是采用一种比样品溶液中待测组分浓度稍低或稍高的溶液来调节分光光度计的 0%*T* 和 100%*T*，以进行光度测量的方法。其主要目的在于提高分光光度测量的精密度、准确度及灵敏度。以高吸光度的测量为例，当用普通法测量参比溶液的透射比为 10%，试样溶液的透射比为 7%，两者读数只差 3%。若用差示法测量，将参比溶液的透射比读数调到 100%，则试样溶液的透射比将相应地增高到 70%，两者相差 30%，相当于放大读数标尺 10 倍。

（1）差示测量法常用类型：

①高吸光度差示法。适用于分析高浓度组分。在光源和检测器之间用光闸切断时，调节仪器的透射比读数为零，然后用一比待测样品溶液浓度稍低的参比标准溶液置于光路，调节透射比读数为 100%，再将待测样品溶液置于光路，读出相对透射比（或吸光度）。

②低吸光度差示法。此法一般只适用于待测组分吸光度低于 0.1 时的情形。先用纯溶剂调节透射比读数为 100%，然后用比待测样品溶液浓度稍高的参比标准溶液调节透射比，使标尺读数为零，再将待测样品置于光路中，读出待测样品溶液的差示透射比（或差示吸光度）。

低吸光度差示法的差示吸光度与样品浓度不成线性关系。此外，在实际工作中，用参比标准溶液调零和用纯溶剂调透射比为 100%，常常是相互制约的，一般要经过多次反复调节才能实现，而且参比标准溶液的浓度越大，调节就越困难，实际操作不够方便。

③最精密差示测量法。此法是高吸光度法和低吸光度法相结合而成，采用两个参比标准溶液调节读数标尺。首先让光束通过比待测组分浓度稍高的参比标准溶液，调节透射比读数为零，然后再将光束通过一个比待测组分浓度稍低的标准参比溶液，调节透射比标尺读数为 100%。

选择两个参比标准溶液的浓度差愈小，标尺的放大倍数愈大，测量的浓度相对误差就愈小，而且两参比标准溶液的平均浓度的吸光度值等于 0.434 时，误差最小。

在实际工作中，本法采用两个参比标准溶液分别调节透射比为 0%和 100%，由于标

尺两端点相互牵扯，一般需要反复调节零点旋钮和光量调节器才能达到目的，在有些情况下，由于受调节器功能的限制，甚至难以实现，而且由于差示吸光度和浓度不成线性关系，也导致分析误差增大。

④全差示光度测量法。全差示光度测量法采用一给定值反向微电流 i 向左（透射比为零一端）扩展一恒定值，再用一参比标准溶液调节透射比为 100%，从而达到在全标尺放大的目的，收到最佳精密差示法的效果，同时又克服了最佳精密差示法的缺点。

（2）差示分光光度法的实验技术条件：

差示分光光度法要求所用的分光光度计能在广泛的读数范围内调节透射比或吸光度，特别是高吸光度差示法和最精密差示法，仪器必须具有在光束通过一定吸收物质时调节满刻度的能力。仪器必须装配强光源、狭缝调节装置和较高的检测器灵敏度。

在差示光度测量中，由于样品溶液和参比标准溶液所用吸收池光程或用后产生的伤痕差异，会产生一定的测量误差，因此，吸收池应严格进行选择，必要时进行校正。

在许多情况下，温度对测量精密度有影响，差示光度法比普通光度法更为严重。要获得高精度差示光度测量，必须有一性能很好的恒温装置，使测量过程中温度控制在±0.2℃范围内。

从理论上讲，差示吸收分光光度法的应用是不受限制的，但实际应用中并非如此。因为随着标尺放大，必须相应增宽狭缝和提高检测器的灵敏度，从而导致测量噪声增大，非吸收光进入光谱通带内干扰测量。从增宽狭缝以增强入射光强的角度考虑，差示分光光度法更适用于宽带测量。

4. 光度滴定法

根据待测溶液在滴定过程中吸光度的变化来指示终点的滴定分析法叫光度滴定法。溶液的吸光度可以用分光光度计测量，但待测溶液对光的吸收必须服从比尔定律。这样在滴定过程中随着吸光物质（反应物或产物）浓度的改变，溶液的吸光度不断变化，绘制吸光度与已知浓度的滴定剂体积的关系曲线——光度滴定曲线，两直线的交点就是滴定终点。根据滴定终点所消耗的滴定剂的体积即可计算试样中待测物质的含量。

光度滴定曲线随滴定反应不同而出现各种形状，在理想情况下，滴定曲线为两条直线，直线的交点就是滴定终点，这表明滴定反应是完全的。光度滴定要求反应迅速，但反应不一定完全，如对溶解度较大的沉淀反应、弱酸和弱碱的中和反应、稳定常数不大的络合反应以及电位相差较小的氧化-还原反应，都能获得满意的结果，但滴定曲线在终点附近会出现弯曲，此时就要用延长曲线的直线部分使之相交的方法求得终点。光度滴定时滴定容器应固定不动且不漏光，选择测定波长要避免受其他吸光物质的干扰并且保证在滴定过程中吸光度在适当范围内变化，此外还应注意稀释效应。滴定曲线上每一点的吸光度均需按下式进行校正：

$$A = (V_0 + V_1) \cdot A_{测} / V_0 \qquad (3\text{-}9)$$

式中：V_0——初始体积；

V_1——加入的滴定剂体积。

光度滴定是一种高精密度的分析方法，可对无机物或有机物进行测定，测定范围包括可见区和紫外区，可以进行多组分连续测定且易于实现自动测定。

5. 导数分光光度法

紫外-可见光谱是电子光谱，其电子跃迁包括电子跃迁和转动跃迁。紫外-可见光谱不像振动光谱（红外）和转动光谱（远红外）那样细窄，而是宽阔的光谱，对于多组分化合物的重叠吸收带以及痕量成分来说，难以用紫外-可见分光光度法进行测定。导数分光光度法是解决这些难题的最好途径。

生成导数光谱通常有两种方法：波长调制和常规分光光度计信号的电处理。波长调制方法主要用于气体的单光束光谱，它对于灯的波动产生的低频噪音有好的信噪比；电处理方法比较简单，可以加在任何扫描的分光光度计中，原来采用模拟电子法，现在通用的是数字方法。

导数分光光度法有以下几个方面的优点：

（1）较高的分辨率。导数光谱能分辨在吸收光谱中十分靠近的谱带，分辨率随着导数级数的增高而增高，增高的大小决定于导数的级数、谱带的形状及谱带半宽度和高度，导数光谱的高分辨率可以提供比吸收光谱好得多的定性效果。这种分辨率的提高有两种实际应用：一是用于分开溶液中不同化学组分的光谱；二是使导数光谱成为指印光谱，可用于分析特定物质，还可用于分辨不同化学物质的重叠带。

（2）槛别效应。槛别效应指在测定时降低或消除背景值对待测组分的影响。槛别效应随着导数级数的增高而增高，即背景对吸收光谱、一级导数光谱、二级导数光谱的影响逐渐减小。

（3）其他方面。在一些情况下，例如一个单个谱带的导数，在谱带的一侧有一个极值，有时就能用它进行浓度测量，而不会由于波长误差产生浓度误差，如 Br^-强烈地干扰 NO_2^-的吸收峰，但 Br^-不干扰二级导数光谱中 NO_2^-的长波长的吸收峰，因此可以用这个峰位在基线以上的高度来测量 NO_2^-的浓度。

为了得到最大的信息量，正确地选择扫描导数光谱的参数条件是很重要的。主要有以下条件：

（1）导数级数。一般来说，光谱分辨率随着导数级数的增加而增加，信噪比则随着导数级数的增加而减少，最佳级数的选取决定于相邻带的间隔、谱带的宽度和吸收光谱的信噪比。一级导数光谱仅在当吸收光谱没有噪音时才有用；二级导数光谱与一级导数光谱相比有高的分辨率，且组分的吸收峰易辨别；当二级导数光谱不足以分析时，可采用三级、四级导数光谱，但此时噪音将增加。

（2）狭缝宽度。狭缝宽度对导数光谱的影响比对吸收光谱大，如果狭缝宽度太大会损失分辨率，一般其宽度应小于被扫描的光谱。

（3）扫描速度。扫描速度高会损失分辨率，但扫描速度低会有噪音，一般可为被扫描的导数光谱的谱带半宽度的 10 倍（每分钟）。

（4）响应时间。响应时间慢会减小灵敏度，但响应时间快，噪音又将增大。一般中等响应时间比较合适。

（5）$\Delta\lambda$。总的来说，$\Delta\lambda$的选择与导数级数一样应根据样品情况决定，虽然增加$\Delta\lambda$可以提高信噪比，但可能使光谱产生畸变，一般$\Delta\lambda$应小于被分辨组分的谱带半宽度。

（6）纵坐标范围。扫描导数光谱时，纵坐标范围的最大值应设定正值，一般为测量

吸光度的 10 倍，而最小值应为负值，为谱带半宽度的负值。

3.4 分光光度计的性能检定和维护

我国国家质量技术监督局负责颁布分光光度计的性能检定规程，并不定期的作出修订，以下摘录的为 1996 年开始执行的可见分光光度计和单光束紫外-可见分光光度计检定规程。

3.4.1 可见分光光度计（JJG 178—96）

本规程适用于新制造、使用中和修理后，波长范围为 360～800nm 或以此为主要谱区的可见分光光度计的检定。

1. 技术要求

（1）仪器应有下列标志：仪器名称、型号、制造厂名、出厂时间、编号、工作电源电压和频率。

（2）仪器应能平稳置于工作台上，各坚固件均应紧固良好，各调节器、按键和开关均能正常工作，电缆线的接插件均应紧密配合，接触良好。

（3）仪器各标志与指示应清晰无误，刻线与数字应完整。

（4）样品室应密封良好，无漏光现象，样品架应推拉自如，正确定位。

（5）仪器处于工作状态时，光源发光应稳定无闪烁现象，当波长置于 580 nm 处时，在样品室内应能看到正常的黄色光斑。

（6）仪器光谱范围的两端（有灵敏度换挡开关的仪器，可选在合适的灵敏度档次），光量调节系统应能使透射比超过 100%。

（7）吸收池的透光面应光洁，无划痕和斑点，任一面不得有裂纹。

（8）配套使用的同一光径吸收池间的透射比之差（在 440 nm 与 570 nm 处）不得超过 0.5%。

（9）仪器的绝缘电阻应不小于 5MΩ。

其余见表 3-1。

表 3-1 仪器的分型分类技术要求

<table>
<tr><th colspan="3" rowspan="2">允许限</th><th colspan="3">稳定度（%）</th><th colspan="5">波长准确度/nm</th><th rowspan="2">波长重复性/nm</th><th rowspan="2">透射比准确度（%）</th><th rowspan="2">透射比重复性（%）</th><th rowspan="2">杂散辐射率（%）</th><th rowspan="2">光谱带宽/nm</th><th rowspan="2">r-A 换档偏差/A</th></tr>
<tr><th>零点</th><th>光电流</th><th>电压变动</th><th>(330)360～500</th><th>500～600</th><th>600～700</th><th>700～800</th><th>800～1 000</th></tr>
<tr><td rowspan="4">仪器类别</td><td rowspan="3">光栅型</td><td>1</td><td>±0.1</td><td>±0.3</td><td>±0.5</td><td colspan="5">±1.0</td><td rowspan="4">相应波长准确度绝对值的一半</td><td>±0.8</td><td>0.2</td><td>0.3</td><td>6</td><td>±0.003</td></tr>
<tr><td>2</td><td>±0.2</td><td>±0.8</td><td>±1.0</td><td colspan="5">±2.0</td><td>±1.5</td><td>0.3</td><td>0.8</td><td>12</td><td>±0.005</td></tr>
<tr><td>3</td><td>±0.5</td><td>±1.5</td><td>±1.5</td><td colspan="5">±3.0</td><td>±2.5</td><td>0.5</td><td>2.0</td><td>20</td><td>±0.008</td></tr>
<tr><td colspan="2">棱镜型</td><td>±0.5</td><td>±1.5</td><td>±1.5</td><td>±3.0</td><td>±5.0</td><td>±6.0</td><td>±8.0</td><td>±10</td><td>±2.5</td><td>0.5</td><td></td><td></td><td>±0.008</td></tr>
</table>

注：数显仪器（在指标外）允许末位数变动±1。

2. 检定项目和检定方法

（1）稳定度：

①仪器在光电检测器不受光的条件下，用零点调节器调至透射比零点，观察 3 min，读取透射比示值的最大漂移量，即为零点稳定度。

②仪器波长分别置于仪器光谱范围两端往中间靠 10 nm 处，调整零点后，打开光门，使光电检测器受光，照射 5 min，用光量调节系统的有关调节器将仪器透射比调至 95%（数显仪器 100%）处，观察 3 min，读取透射比示值的最大漂移量，即光电流稳定度。

③仪器波长置于 650 nm 处，将调压变压器接入外电源与仪器之间，用调压变压器输入 220 V 电压，调节仪器透射比示值 95%（数显仪器 100%）处，然后将电压降至 198 V，记录仪器透射比示值的变化量；再将电压调至 220 V，将仪器透射比仍调至 95%（数显仪器 100%）处，然后将电压升至 242V，记录仪器透射比示值的变化量，即为电压变动稳定度。

（2）波长准确度与波长重复性：

①对棱镜型仪器和光栅型第三类仪器，按照被检仪器的光谱范围，选择相隔合理的干涉滤光片（不少于 3 片），将各滤光片分别垂直置于样品室内的适当位置，并使入射光通过滤光片的有效孔径内，从同一波长方向逐点测出滤光片的波长——透射比示值，求出相应的峰值波长λ，连续测量 3 次。

②对光栅型第一类和第二类仪器（也适于本规程的其他仪器），按照被检仪器的光谱范围，选择相隔合理、性能合适的汞灯光谱线或氧化钬波长标准液，氧化钬、镨钕玻璃滤光片的吸收峰作标准波长，从一个方向对参考波长进行测量，连续测量 3 次，记录波长测量值λ，用汞灯检定的仪器在汞灯测量完毕后，仍需用能置于样品室的其他任一种波长标准在长波区的吸收峰（为氧化钬溶液的 641.7 nm 处），作参考波长再次测量。

③波长准确度按下式计算：

$$\Delta\lambda = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}\lambda_i - \lambda_s \tag{3-10}$$

式中：λ_i——各次波长测量值，nm；

λ_s——相应波长标准值，nm。

波长重复性按下式计算：

$$\delta_\lambda = \max\left|\lambda - \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}\lambda_i\right| \tag{3-11}$$

（3）透射比准确度与透射比重复性：

①用透射比标称值分别为 10%、20%、30%（或 40%）左右的光谱中性滤光片，分别在 440 nm、546 nm、635 nm 波长处，以空气为参比，分别测量各滤光片的透射比，连续测量 3 次（允许每次测量前对零点与 100%进行校正），透射比准确度按下式计算：

$$\Delta\tau = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}\tau_i - \tau_s \tag{3-12}$$

式中：τ_i——每一滤光片第 i 次透射比测量值；

τ_s——每一滤光片在相应波长下的透射比标准值。

②透射比重复性按下式计算：

$$\delta_\tau = \max\left|\tau_i - \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}\tau_i\right| \tag{3-13}$$

本式中τ_i取透射比标称值30%的滤光片在546 nm波长处的测量值。

（4）杂散辐射率（杂光）：

棱镜式仪器在波长 420 nm 处，以空气为参比，用（标称）半高波长为 470 nm 的截止型滤光片；光栅型仪器在波长 360 nm 处，用（标称）半高波长 400 nm 的截止型滤光片，空气为参比，或用 50 g/L 的亚硝酸钠溶液，以蒸馏水为参比，测量其透射比值，即为仪器在相应波长处的杂散辐射率。

（5）光谱带宽：

在仪器光源室装上汞灯，将波长调至 435.8 nm（或 546.1 nm）附近，调整仪器，测出此条汞谱线最高输出信号在仪器上相应的透射比值，然后将波长退离该波长足量纳米数后向一个方向移动，读取该谱线两侧透射比值为谱线最高输出信号（透射比值）一半的波长λ_1和λ_2，则仪器光谱带宽：

$$\Delta\lambda = |\lambda_1 - \lambda_2| \tag{3-14}$$

注：可变狭缝仪器可在最小狭缝档测量。

（6）τ-A 换挡偏差：

有τ-A 转换功能的仪器，将波长置于500 nm左右，按仪器说明书要求进行τ-A 转换的校正后，用光量调节系统的有关调节器将仪器透射比调至30.0%（必要时可在样品室的光路上设置遮挡物或略调整波长位置），换至吸光度测量挡，吸光度值与 0.523 之差即为τ-A 换挡偏差（带微机的仪器不进行本项检定）。

（7）吸收池的配套性：

在仪器其他项目检定合格后，将波长置于 440 nm 处，在仪器所附的同一光径吸收池中分别注入重铬酸钾稀溶液（含铬量约 30 mg/L)；在仪器波长 700 nm 处，分别注入蒸馏水。将其中一池的透射比调至 95%（数显仪器 100%），测量其他各池的透射比值，凡透射比之差不大于0.5%τ的吸收池可以配成一套使用。

（8）绝缘电阻：

用500V兆欧表，在仪器非工作态时，测量电源线与仪器外壳之间的电阻。

可见分光光度计检定周期为一年，如经修理或更换主要零配件，或对测量结果有怀疑时，应随时进行检定。

3.4.2 单光束紫外-可见分光光度计（JJG 375—96）

本规程适用于新制造、使用中和修理后的波长范围为190～850 nm，或以上述区域为主要谱区的单光束紫外-可见分光光度计的检定。

1. 技术要求

（1）外观：

①仪器应有下列标志：名称、型号、编号、制造厂名、出厂日期、工作电源电压及

频率。

②仪器应能平稳地置于工作台上，各紧固件均应紧固良好，各调节旋钮、按键和开关均能正常工作，电缆线的接插件均能紧密配合，且仪器接地良好，样品架定位正确。

③指示器刻线粗细均匀、清晰，数字显示清晰完整，运动部分应平稳，不应有卡滞、突跳及显著的空回。

④样品室应密封良好，无漏光现象。

⑤仪器处于工作状态时，光源无闪烁现象，氢灯（氘灯）能正常启辉，仪器的波长置于 580 nm 处，在样品室内，应能看到正常的黄色光斑。

（2）稳定度：

仪器稳定度应符合表 3-2 的要求。

表 3-2　仪器稳定度要求

型式	类别	暗电流（3min）（%）	光电流（3min）（%）
棱镜	—	±0.2	±0.5
光栅	A	±0.1	±0.3
	B	±0.2	±0.5

（3）波长准确度与波长重复性：

①仪器的波长准确度要求见表 3-3。

表 3-3　仪器的波长准确度要求

型式	类别	波长/nm	准确度/nm
棱镜	—	200～350	±0.4
		350～500	±0.7
		500～700	±2.0
		700～850	±4.8
光栅	A	190～850	±0.5
	B		±2.0

②波长重复性应不大于相应波长准确度绝对值的一半。

（4）灵敏度要求见表 3-4。

表 3-4　仪器的灵敏度要求

波长/nm	狭缝宽度/nm
200	0.5
625	蓝敏光电管 0.1
	红敏光电管 0.06

（5）最小光谱带宽：光栅型仪器 A、B 类最小光谱带宽应不大于标称带宽的 1.2 倍。

（6）透射比准确度与透射比重复性：

①棱镜式仪器透射比准确度：新制造的仪器不超过±0.5%；使用中和修理后的仪器

不超过±0.7%。

②光栅式仪器的透射比准确度，见表 3-5。

表 3-5　光栅式仪器的透射比准确度要求

型式	类别	准确度（%）
光栅	A	±0.5
	B	±0.7

③仪器透射比重复性应不大于相应透射比准确度绝对值的一半。

注：对于使用中和修理后的仪器，在 313nm 波长处透射比准确度允许放宽±0.2%。

（7）基线平直度要求见表 3-6。

表 3-6　基线平直度要求

型式（自动扫描）	类别	基线平直度/A
棱镜	—	±0.007
光栅	A	±0.005
	B	±0.007

（8）仪器噪声要求见表 3-7。

表 3-7　仪器噪声要求

型式（自动扫描）	类别	零线	100%
棱镜	—	0.2	1.0
光栅	A	0.2	0.5
	B	0.2	1.0

（9）电源电压（220±22 V）变化时的影响见表 3-8。

表 3-8　电源电压变化对示值的影响要求

型式	类别	示值变化（%）
棱镜	—	±0.5
光栅	A	±0.3
	B	±0.5

（10）杂散辐射率：

①棱镜式仪器杂散辐射率：新制造的仪器不大于 0.5%；使用中和修理后的仪器不大于 0.8%。

②光栅式仪器的杂散辐射率见表 3-9。

表 3-9　光栅式仪器杂散辐射率的要求

型式	类别	杂散辐射率（%）
光栅	A	0.5
	B	0.7

（11）吸收池的配套性见表 3-10。

表 3-10　吸收池的配套性要求

吸收池类别	波长/nm	配套误差（%）
石英	220～700	0.5
玻璃	440～700	0.5

（12）仪器的绝缘电阻不低于 5 MΩ。

2. 检定项目和检定方法

仪器预热后进行检定。

（1）稳定度：

①仪器在接收元件不受光情况下，调整仪器零点使显示值为零，并观察 3 min，记录透射比示值最大变化即为暗电流稳定度。

②仪器在接收元件受光情况下，并分别于仪器波长范围两端内缩 10 nm 处，调整透射比 100%并观察 3 min，记录透射比示值最大变化即光电流稳定度（波长切换时，允许见光稳定 5 min）。

本条适用非自动扫描仪器。

（2）波长准确度与波长重复性：

①在汞灯光谱线中任选 5 条均匀分布的谱线作参考波长，单方向进行测量，最小带宽（自动扫描仪器，扫描速度慢如 60 nm/min 左右），狭缝调节仪器用较小缝宽如 0.02 mm，然后氢灯用 486.13 nm 谱线（氘灯用 486.00 nm 谱线），钨灯用镨钕滤光片 800 nm 左右（以实际标定值为准）的吸收峰作参考波长，再次测量，以上测量连续 3 次。

②波长准确度按下式计算：

$$\Delta\lambda = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}\lambda_i - \lambda_s \qquad (3\text{-}15)$$

式中：λ_i——第 i 次波长测量值，nm；

λ_s——波长标准值，nm。

③波长重复性按下式计算：

$$\delta_\lambda = \max\left|\lambda - \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}\lambda_i\right| \qquad (3\text{-}16)$$

注：对于无法使用笔型汞灯的仪器，允许使用氧化钬玻璃或氧化钬溶液的吸收峰作参考波长。

（3）灵敏度：棱镜式仪器波长分别置于 200 nm、625 nm 处，调节暗电流为零后，打开光门，调节狭缝宽度，使透射比示值为 100%，读取相应的狭缝宽度。

（4）最小光谱带宽：光栅型仪器用汞灯 435.83 nm 或仪器固有氘（氢）灯的特征谱线，如 656.1 nm（656.3 nm），有多档多谱带宽的仪器，置最小带宽，测量谱线最大透射比值，手动式仪器由短波向长波方向移动，自动扫描式仪器直接扫出谱图，记录中心波长两侧透射比值下降 50%时的波长读数λ_1、λ_2，λ_1和λ_2之差即为仪器实际光谱带宽。

（5）透射比准确度与透射比重复性：

①用 0.006%重铬酸钾标准溶液、0.001 mol/L 高氯酸标准溶液和标准石英吸收池（规格为 10.0 mm，其配套误差为 0.2%），以 0.001 mol/L 高氯酸溶液为参比，光谱带宽为 2 nm（无光谱带宽调整档的仪器不设）分别在 235 nm、257 nm、313 nm、350 nm 波长处测量其透射比，连续测量 3 次。

②用透射比标称值为 10%、20%、30%的光谱中性滤光片，其余条件参照①，分别在 440 nm、546 nm、635 nm 波长处，以空气为参比，测量其透射比，连续测量 3 次。

③按下式计算透射比准确度：

$$\Delta\tau = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}\tau_i - \tau_s \tag{3-17}$$

式中：τ_i——第 i 次透射比测量值；

τ_s——透射比标准值。

④按下式计算透射比重复性：

$$\delta_\tau = \max\left|\tau_i - \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}\tau_i\right| \tag{3-18}$$

本式中τ_i取透射比标称值 30%的滤光片在 546 nm 波长处的测量值。

（6）基线平直度：仪器波长置于起始位置，带宽 2 nm，吸光度量程为±0.01，样品和参比皆空白，进行全波段扫描，测量图谱中起始点与最大偏移量之差（允许记录笔在更换光源或滤光片时，有瞬间跳动）。

（7）噪声：

①仪器波长置于 500 nm 处，光谱带宽 2 nm，样品和参比皆空白，取最小量程，响应时间不大于 1 s，定波长扫描 2 min，测量图谱上最大一组峰-峰差值，即为仪器 100%线噪声。

②仪器波长置于 500 nm 处，取最小量程，将挡光板放入样品光束中，按①方法，检测 0%噪声。

（6）和（7）适用自动扫描仪器。

（8）电源电压影响：仪器波长置于 500 nm 处，用调压器输入 220V 电压，调整透射比值为 100%；改变输入电压，记录仪器在 198V、242V 时的透射比示值（电压变动过程中于 220V 处重新调整为 100%）对透射比范围只有 0～100%档的仪器，可用 95%代替 100%。

（9）杂散辐射率：

①用浓度为 10 g/L 的碘化钠标准溶液，10 mm 标准石英吸收池，蒸馏水作参比，设有光谱带宽调整档的仪器置最大光谱带宽（狭缝调节仪器，在缝全高的条件下），于 220 nm

处，测量溶液的透射比。

②用浓度为 50g/L 的亚硝酸钠标准溶液，于 360 nm 波长处，其余同①，测量溶液透射比。

上述两条亦可使用杂散辐射率滤光片。

③对于需要测量仪器的低杂散辐射率数值时，使用透射比为 0.1%的衰减片，先测出衰减片的透射比值，再以衰减片为参比，测量上述标准物质透射比值，两者透射比值的乘积即为杂散辐射率。

（10）吸收池配套性：仪器所附的同一光径石英吸收池中装蒸馏水于 220 nm、700 nm 处，玻璃吸收池装含铬量 30 mg/L 的重铬酸钾溶液，于 440 nm 处，装蒸馏水于 700 nm 处，将一个池的透射比值调至 100%，测量其他各池的透射比值。

对透射比范围只有 0～100%档的仪器，可用 95%代替 100%。

（11）绝缘电阻：用 500V 兆欧表，测量仪器电源进线端与机壳（或接地端子）间的绝缘电阻（测试时，仪器处于非工作状态）。

检定周期为 1 年，在此期间内，仪器经修理或对测量结果有怀疑时，应及时进行检定。

双光束紫外-可见分光光度计检定规程（JJG 680—90）（从略）。

3.4.3 分光光度计的日常维护

对仪器的良好维护，以保持分光光度计单色光纯度和准确度以及测量灵敏度和稳定性。

1. 工作室要求

分光光度计工作室应是专用的，需要防震、防尘、防潮、防止阳光直射。有条件时，应有温度控制装置（空调设备）。注意防止腐蚀性气体、挥发性有机溶剂蒸气的侵入。电源电压应稳定（必要时，应安装稳压器），并有良好的接地。

2. 主要组件的维护

（1）光源灯。仪器不工作时不要开灯，若工作间歇时间短，可不关灯或停机，一旦停机，则应待灯冷却后再重新启动，并预热 15 min 左右。

如灯泡发黑、亮度明显减弱或不稳定，应及时更换。移动光源位置，不要用手直接接触窗口以免手上的油污沾附在窗口上，经紫外光照射后形成结痕。更换光源时，还要注意调好灯丝和进光窗的相对位置，使光能尽可能多的进入光路，否则灵敏度下降。

注意调整好透镜和反射镜的相对位置，使之有较大的灵敏度。

（2）单色器。要经常更换单色器盒的干燥剂，防止色散元件受潮生霉；仪器使用一段时间或搬动后，要进行波长读数的校正。

（3）吸收池（比色皿）。要注意保护吸收池的光学窗（面），不允许将容易擦伤光学面的物体放入吸收池内，一般用柔软不带细纤维毛的棉织物或吸水纸擦干吸收池光学窗面的水分。

引起吸收池之间产生明显差别的主要原因是光学窗污染，如吸收池洗涤方法不当或

吸收池内存在残余洗涤液可使光学窗形成一层薄膜而吸收辐射源。因此，吸收池使用后应立即冲洗，特别是当测量生物样品、胶体或其他易在池窗上形成薄膜的物质时，要用适当的溶液洗涤。

玻璃吸收池通常是由粘合剂胶合而成的，因此，在用重铬酸钾洗液清洗时，应快速冲洗干净，不宜长时间浸泡；测量带有机溶剂液体时，亦应用后立即洗净。

（4）检测器。要注意保持干燥和绝缘性。当光电管、光电倍增管受潮积尘将使放大线路中的高阻抗电阻降低，使测量灵敏度下降。光电器件应避免强光照射，否则容易损坏。

第四章 火焰原子吸收法

4.1 概述

基态自由原子吸收了一定的特征辐射能量后，首先从基态跃迁到受激发的共振能级，处于共振能级的原子回到基态时也发射出与吸收的辐射能相同的波长。原子吸收分光光度法的原理是以受激发的同种原子发出的辐射为光源（常使用空心阴极灯），光束通过待测同种原子蒸气时，此特定波长的辐射能被吸收的量与蒸气中基态原子的数量成正比，据此可对该元素进行定量分析。

原子吸收和原子发射都与原子的外层电子在不同能级之间的跃迁有关。根据光辐射理论，电子在两个能级之间跃迁有 3 种方式：

（1）原子的外层电子由受激发态自发跃迁到一个较低能级时，将辐射出不同波长的光谱，该过程产生的光谱是原子发射光谱。

（2）在用特征辐射光能（如空心阴极灯）激发时，原子的外层电子由基态能级跃迁到一个较高的能级，通常是共振能级，一般每种原子的基态和共振能级之间的能量是特定的，这一过程产生的光谱即原子吸收光谱。

（3）在一定特征辐射光能的激发下，原子的外层电子由基态跃迁到共振能级后，由于共振能级的电子呈不稳定状态，将辐射出与吸收辐射光能相同频率的光谱，同时从该共振能级跃迁回基态能级，此过程产生的光谱是共振荧光光谱。目前在我国通用的氢化物发生测定 As、Se、Sb、Bi 等所使用的方法即为该荧光法，统称为原子荧光法。

由前述可知，原子吸收光谱与原子荧光互为逆过程，一般情况下在火焰或石墨炉中的原子大都处于基态，只有当用高能量激发时才会跃迁到共振能级从而产生荧光。因此原子荧光法多使用高强度空心阴极灯或无极放电灯，以获取可观的原子荧光信号，而原子吸收光谱法只用一般的空心阴极灯即可。而原子吸收光谱并不是原子发射光谱的逆过程，请读者注意这一概念。

4.2 最佳工作条件的选择

在原子吸收测定中，最佳测定条件的选择十分重要，在选择时应充分考虑到测定元素的种类、存在大致量级、共存基体成分及可能产生的干扰等因素。如果选择不当会给测量结果带来较大误差，甚至得出错误的监测结果。

必须充分注意：

（1）仪器说明书中给出的工作条件是用纯的标准溶液在无任何基体影响的情况下制

定的，而实际测定试样的基体往往比较复杂，如果不加充分考虑生硬地套用，会给测量结果带来较大误差。

（2）随着仪器使用时间的延长，各种性能也会有所变化，因此一些工作条件也会发生变化。如空心阴极灯发射信号会变弱，应使用较大的电流；灯的谱线不纯，应选用较小的通带宽度；光电倍增管暗电流增大，应使用较低的电压；雾化效率变差，应增加载气（空气）流量等。

（3）究竟工作条件选择是否合适，可根据表 4-1 进行确认。当使用表中的测定波长测量某元素时，按给出浓度的标准溶液喷入火焰，所得的吸光度值应大于或等于 0.2。

表 4-1　常测元素的测定条件检查

测定元素	使用波长/nm	通带宽度/nm	检查溶液浓度/（mg/L）
Ag	328.1	0.7	1.0
Bi	223.1	0.2	10.0
Ca	422.7	0.7	5.0
Cd	228.8	0.7	0.15
Co	240.7	0.2	4.0
Cr	357.9	0.7	2.0
Cu	324.7	0.7	2.0
Fe	248.3	0.2	2.0
K	766.5	1.4	1.0
Li	670.8	1.4	1.5
Mg	285.2	0.7	0.1
Mn	279.5	0.2	1.5
Na	589.0	0.4	0.25
Ni	232.0	0.2	3.0
Pb	283.3	0.7	9.0
	217.0	0.7	4.0
Sb	217.6	0.2	15.0
Tl	276.8	0.7	10.0
Zn	213.9	0.7	0.5

1．火焰条件的选择

同一元素在不同火焰中的原子化程度不同，Cu、Zn、Cd 等常测元素在空气-乙炔火焰（约 2 300℃）中很容易原子化，而 Ba、V、Zr、Cr、Ti、Al 等元素在空气-乙炔火焰中难以原子化，因此灵敏度很低，必须使用约 2 900℃的 N_2O-C_2H_2 火焰才能达到可观的测量灵敏度。而 K、Na、Rb、Cs 等易于电离的元素在高温火焰中反而灵敏度下降，但使用空气-丙烷火焰等低温火焰测定效果较好。

因此，应根据不同的测量元素选择不同的火焰。在火焰种类选择和使用时应注意：

（1）N_2O-C_2H_2 与空气-乙炔火焰使用的燃烧器不同，应更换相应的附件。

（2）N_2O-C_2H_2 火焰温度高，燃烧速度快，一定要注意安全。

（3）使用空气-丙烷火焰或空气-乙炔火焰（该火焰背景很低）时，可用鼓气机（亦

可将真空泵反接）将安全瓶中的丙烷或乙炔吹入燃烧器，但应注意试剂瓶的封口要严密、防止倾倒等安全性问题。

2. 燃烧器高度的选择

不同元素在火焰不同区域分布的基态原子数目相差很大，且火焰不同区域的温度及产生的背景情况也不同。一般火焰可分为 3 个区域：

（1）第一反应。是燃烧的前沿区域，在此区域有生成的各种分子及游离基团，如 H_2O、CO、·OH、·CH、$·C_2$ 等，背景吸收或发射比较强，因此一般原子吸收测量时很少使用该区域。

（2）中间反应。在燃烧器上方 5～10 mm 范围，该区域火焰温度较高（空气-乙炔火焰可达 2 300℃），且具有较强的还原性，空气-乙炔火焰该区域的下部呈亮蓝色，且火焰燃烧较充分，火焰抖动小，比较稳定，非常适合于原子吸收测定。一般常将空心阴极灯的光束在此区域通过。

（3）第二反应。位于火焰的上半部，覆盖火焰的外表面，其温度低于 2 300℃，该区域燃烧比较完全，适合于测定易电离的 K、Na、Rb、Cs 等元素。但该区域火焰抖动较大（尤其当排气罩的电机功率较大时），测量精度稍差。

在选择燃烧器高度时应注意：

（1）不同仪器的燃烧器高度标尺标度和起始点不同，不能套用其他仪器推荐的燃烧器高度，应通过自己的试验选择确定。

（2）由于不同火焰区域的燃气成分不同，存在的分子吸收、光散射等产生的背景差别较大，在选择时应使用扣除空白吸收后的吸光度值，且选择吸光度大的位置。

（3）由于标准系列与试样的基体不同，当用标准溶液选择好最佳高度后，还应喷入试样溶液确认选择是否合适。

3. 火焰性质的选择

以常用的空气-乙炔火焰为例，根据空气和乙炔的流量比不同，通常称为贫燃火焰、富燃火焰和中性（化学计量型）火焰，这 3 种火焰的氧化性和还原性不同，通过选择空气和乙炔的流量比例达到选择火焰性质的目的。

（1）一般空气与乙炔的流量比为 5∶1～6∶1 时为贫燃火焰，呈蓝色。由于空气较多故燃烧完全，火焰背景较低。此时火焰具有氧化性，适合于测定 Ag、Cu、Zn、Cd 等易原子化的元素及 K、Na、Li、Cs 等易电离且测定波长大于 400 nm（因为 D_2 灯大于 352 nm 扣除背景比较困难）的元素。

（2）富燃火焰，当空气与乙炔的流量比为 2∶1～3∶1 时，火焰呈黄色，是还原性火焰。该火焰发射背景较强，适合于测定 Al、V、Mo、Cr 等易生成耐高温氧化物而难原子化的元素。

（3）中性火焰，亦称为化学计量型火焰，一般空气与乙炔的流量比为 4∶1 时，火焰呈氧化态。该火焰发射背景较低，适合于测定 Co、Ni、Fe 等谱线比较复杂的元素及 Pb、Au，用贫燃火焰测定的元素也可使用这种火焰。该火焰也是原子吸收中使用最多的火焰。

在选择火焰性质时应注意：

（1）有的仪器空气和乙炔流量计的标度不同，应经过换算后按前述的比例调节，并同时观察火焰的颜色。

（2）喷入标准溶液测量扣除空白后的吸光度值，以最大者为佳。同时还应喷入试样溶液确认，需注意试样与标准系列的空白不尽相同。

4. 空心阴极灯电流的选择

目前原子吸收所使用的光源绝大多数是空心阴极灯，也有的使用无极放电灯（如 As、Se 等），还有高强度空心阴极灯等，无论使用何种光源都需对灯的供电电流进行选择，选择原则是使之能发射出稳定的锐线特征光谱。如果电流过大，虽然测量信号增强，但谱线不锐，因为在大电流供电时会使谱线产生热而变宽，压力变宽，甚至还会有自吸收现象，导致测量灵敏度降低。一般选择小的灯电流会提高测定灵敏度，但灯电流太小，为了获得可观的检测信号必须增加光电倍增管的电压，这样会导致暗电流增加，即降低了信噪比，使测量精度变差。

由于不同元素空心阴极材料的熔点不同，金属本身的性质及稳定性也不同，每支空心阴极灯都标示出了常用电流或最大使用电流，随着灯的使用次数增加也会老化，应根据测定要求自行选择，但不能超过最高使用电流的 80%标示值。

在选择灯电流时应注意：

（1）必须在空心阴极灯和光电倍增管打开开关预热 30 min 后进行。

（2）灯电流和光电倍增管电压（即增益）是互相匹配的两个参数，一般光电倍增管以 200～500V 为宜。此时只要检测信号能满足要求，应选择较小的灯电流。

（3）有的空心阴极灯以合金制作，或者为多元素空心阴极灯，一般合金比纯金属阴极更加稳定，应充分考虑阴极的材质。

（4）当测定痕量成分时，选择灯电流以获得较高测定灵敏度为前提，同时还应兼顾测量精度，如果增益过高会使精度变差。灵敏度和精度必须同时兼顾，即灯电流和光电倍增管电压应同时选择，互相协调。

5. 测量波长的选择

尽管空心阴极灯发射的特征谱线较少，也有多条谱线可供选择，一般使用每种元素的共振线作为测定线，以保证获得较高的灵敏度。一些元素有多条共振线，称为灵敏线和次灵敏线，在选用时应同时考虑所测元素的大概含量。如 Zn 是灵敏度较高的元素且测定空白较高，当试样中含量较高时，为了避免稀释引入误差，空白不选用 213.9 nm 最灵敏线，而选用灵敏度较低的 307.5 nm 次灵敏线。

在选择测量波长时还应同时考虑共存基体的干扰、背景校正的可能性等因素。如 Pb 的最灵敏线是 217.0 nm，其灵敏度为 0.2 μg/ml，但我们并不主张使用 217.0 nm 线测定 Pb，而 Pb 的次灵敏线 283.3 nm 线的灵敏度为 0.5 μg/ml，虽然灵敏度降低了，但空气-乙炔火焰在 283.3 nm 处背景较小，且火焰稳定，光散射和分子吸收影响也较小，测量结果精度更好，因此可得到更低的检测限。同样 Sn 的最灵敏线 224.6 nm 的灵敏度是 1.0 μg/ml，次灵敏线 286.3 nm 为 3.2 μg/ml，而前者测量的相对噪声是后者的 3.3 倍，因此更多的使

用 286.3 nm 测量 Sn。表 4-2 列出了一些元素的测量波长可供选择。

表 4-2　不同元素测量波长的灵敏度比较

元素	测量波长/nm	灵敏度/（μg/ml）	元素	测量波长/nm	灵敏度/（μg/ml）
Ag	328.1 338.3	0.06 0.12	Cu	249.2 324.8 327.3	10 0.04 0.10
Ca	422.7 239.9	0.08 10.0	Na	330.2 330.3 589.0 589.6	2.8 2.8 0.01 0.03
Co	240.7 242.5	0.15 0.18	Ni	229.0 231.1 232.0 234.5	0.60 0.22 0.10 0.50
Cr	357.9 359.3 360.2 361.5	0.10 0.17 0.20 23.0	Pb	217.0 283.3	0.20 0.50
Mn	279.5 279.8 280.1	0.025 0.08 0.12	Sn	224.6 286.3	1.7 3.2
K	766.5 404.4	0.04 6.0	Sb	216.6 217.6 217.9	0.80 0.60 1.5
Zn	213.9 307.6	0.012 60.0			

在选择测量波长时应注意：

（1）使用波长的测量灵敏度是重要条件但不是唯一条件，应同时考虑试样中待测元素的含量。当浓度较高时，为了避免稀释误差可使用次灵敏线或不灵敏线。

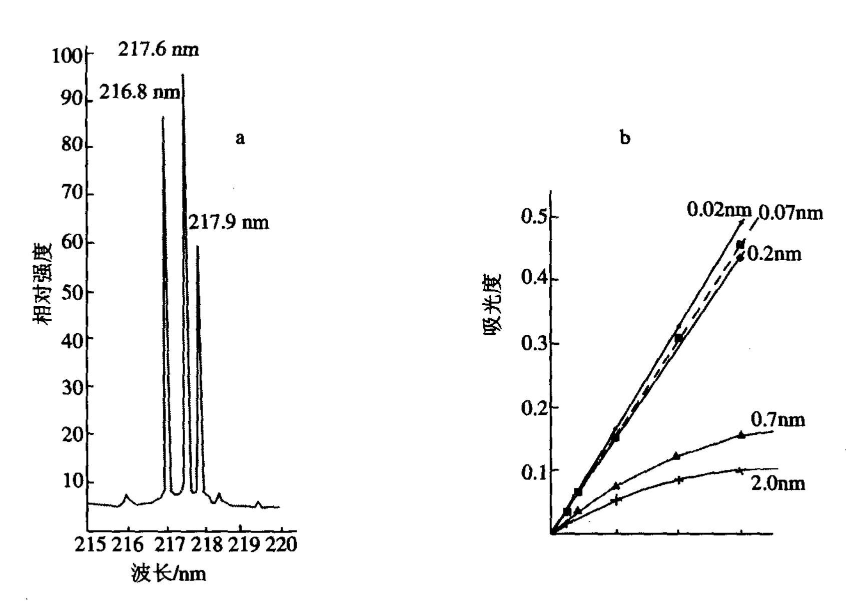
（2）Na 和 Ca 的最灵敏测定波长都大于 400 nm，在测量基体比较复杂的试样时，如果使用 D_2 灯校正背景则会给测量结果带来较大误差。而一般环境试样中 Na、Ca 都是常见元素，含量较高，可选用 239.9 nm 线测 Ca，用 330.2 nm 线测 Na，因为在小于 350 nm 波长范围 D_2 灯扣除背景能力较强。

（3）有的元素几条测定谱线间隔相差很小，如 Mn 的 279.5 nm 线和 280.1 nm 线仅差 0.6 nm，其灵敏度却相差约 50 倍，因此当选定测量波长后必须同时测定工作曲线和试样。当使用仪器存储的工作曲线时也必须用 1～2 个工作标准校验，否则会给测量结果带来较大误差。

6．光谱通带的选择

光谱通带是通过调节仪器的狭缝进行选择的，当测定元素谱线比较简单且选择的测量波长附近没有其他谱线干扰时，可选择较宽的光谱通带。这样即便使用较小的灯电流也会获得较强的光束投射到光电倍增管上，且使用较低的电压即可获得可观的检测信号，有利于降低噪声、提高信噪比和改善测量的精密度。

对于测量波长附近还有其他次灵敏线的元素，应选用较小的通带宽度。如 Sb 的灵敏线 217.6 nm 附近还有 216.8 nm 和 217.9 nm 两条次灵敏线，如果使用的通带宽度大于 0.7 nm，则 3 条谱线将同时被测量，不但使测量灵敏度降低，工作曲线还会明显向下弯曲，给测定结果带来较大误差（见图 4-1）。因此，这类灵敏线附近存在其他干扰线的元素，或 Fe、Co、Ni、Mn、Cr 等谱线复杂的元素应选用较小的光谱通带，一般通带宽度不能大于 0.2 nm，这样在提高测量灵敏度的同时，还能扩大工作曲线的线性范围。



a. 在 217.6nm 附近还有 217.9nm 和 217.0nm 两根谱线　b. 通带宽度不同，灵敏度线性范围均不同

图 4-1　光谱通带选择对测定锑的影响

在选择通带宽度时应注意：

（1）必须弄清光谱通带与狭缝宽度的概念，前者是通过后者的变化调节的，但两者决然不同。目前有的仪器说明书，甚至计量认证和实验室认可单位使用的“原始数据登记表”中都把两个概念混同，如测量条件中“狭缝宽度 0.5 nm”，这么小的狭缝如何透过空心阴极灯的光束？两者之间的关系为：

$$\Delta\lambda=DS \tag{4-1}$$

式中：$\Delta\lambda$——通带宽度，nm；

D——单色器线色散率的倒数，nm/mm；

S——狭缝宽度，mm。

使用小的通带宽度有利于克服光谱干扰，但检测光的信号会变弱，为了提高测量精度需增加灯电流或者增加光电倍增管电压，这样会使谱线变宽或降低测量精度。因此，通带宽度、空心阴极灯电流、光电倍增管电压 3 个条件应统一考虑，互相兼顾。

（2）当测定基体简单的试样中的碱金属、碱土金属等谱线简单的元素或 Pb、Cd、Cu、Zn 等干扰谱线少的元素时，使用 0.7～1.0 nm 较大的通带宽度往往能得到良好的测量效果。

（3）使用标准溶液选择通带宽度后，还应使用试样溶液或加标试液进行校验，因为试样中的基体成分比标准溶液更为复杂。表 4-3 中列出了一些元素常用的通带宽度，可供参考。

表 4-3　常测元素一般使用的通带宽度

元素	测量线/nm	通带宽度/nm	元素	测量线/nm	通带宽度/nm
Al	309.3	0.2	Mn	279.5	0.5
Ag	328.1	0.5	Mo	313.3	0.5
As	193.7	0.1	Na	589.0	4
Au	242.8	2	Pb	217.0	0.7
Be	234.9	0.2	Pd	244.8	0.5
Bi	223.1	1	Ot	265.9	0.5
Ca	422.7	2	Rb	780.0	1
Cd	228.8	1	Rh	343.5	1
Co	240.7	0.1	Sb	217.6	0.2
Cr	357.9	0.1	Se	196.0	2
Cu	324.7	1	Si	251.6	0.2
Fe	248.3	0.2	Sr	460.7	2
Hg	253.7	0.2	Te	214.3	0.6
In	302.9	1	Tl	377.6	1
K	766.5	3	Sn	286.3	1
Li	670.9	3	Zn	213.9	3
Mg	285.2	2			

7．高浓度试样的测定条件

（1）次灵敏线的选用。原子吸收的最灵敏线和次灵敏线的测量灵敏度差异很大，因此用不同的吸收线可测定浓度差异很大的实际样品。如测定环境水样中的 Na，用 589.0 nm 作测量波长，适宜的浓度范围为 0.05～2.0 mg/L，用 330.3 nm 作测量波长，适宜的浓度范围为 10～200 mg/L，因此用 330.3 nm 作测量波长可测定许多 Na 含量较高的环境水样，而无需高倍数的稀释操作，可避免由于稀释作用而引入误差。又如测定一些工业废水中 Zn 的浓度高达每升数百至数千毫克，若改用次灵敏线 307.6 nm 作测量波长就比较方便。

（2）旋转燃烧器的角度。一般情况下要求燃烧器与光源的光轴平行，并使入射光通

过燃烧器缝口的正上方，这样才能使吸收光程长度（l）最大。但为了降低测量灵敏度，可将燃烧器旋转一定的角度，也就是缩短了有效的吸收光程长度，将测量浓度扩大到较高的范围。旋转燃烧器的角度对测量灵敏度的影响见图 4-2。当旋转燃烧器角度为 90° 时，其有效光程仅是 0° 时的 5%，仅此即可扩大测量浓度范围至 20 倍。因此在遇到较高浓度的样品超过了它的工作曲线范围时，可以不必重新稀释，简单的做法就是旋转燃烧器的角度，并在同样条件下进行校标后测定样品。

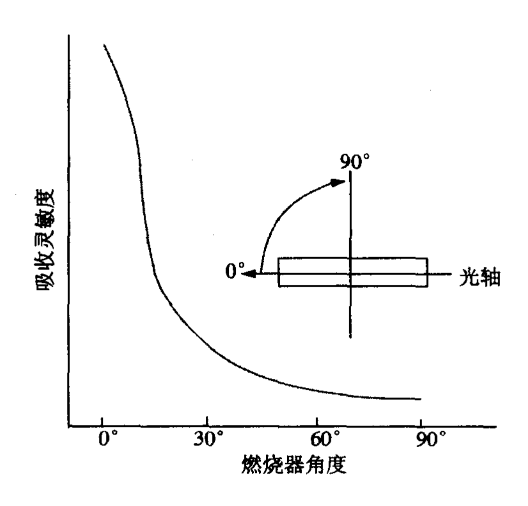


图 4-2　燃烧器角度对灵敏度的影响

4.3 火焰原子吸收法的干扰及消除方法

火焰原子吸收法的干扰可分为物理干扰和化学干扰，前者与进入雾化系统和火焰中待测元素的量及状态有关，后者则与试样中待测元素在火焰中成为基态原子的整个经历有关，因此化学干扰比物理干扰更复杂。此外，还有分子吸收及光散射等光谱干扰（见第五章无火焰原子吸收法）。

4.3.1 物理干扰

物理干扰严格说来应叫做物理因素的影响，但从对数据质量的影响来看亦可叫做干扰因素。主要是指对试液提升量和雾化效率有影响的诸多条件。

试液提升量受吸液毛细管的内径和长度、助燃气体和空气的压力及试液的粘度和表面张力等影响。雾化器一般是同心圆结构，同心圆的整合情况、前方撞击球的位置及试液的粘度等都会影响雾化效率。

$$V=\frac{\pi R^4 \Delta P}{8\mu L} \tag{4-2}$$

由上式可见，试液的提升量 V（cm^3/s）与吸液毛细管内径 R（cm）的四次方成正比，与压强差 ΔP（g/cm^2）成正比，而与毛细管长度 L（cm）、试液的粘度 μ（g/cm^3）成反比。

如果吸入的试样量太少，试样雾化后进入火焰中的气溶胶也少，测量灵敏度降低；若吸入的试样量过大，也会使雾化效率下降，甚至形成5～10 μm的气溶胶，使进入火焰的量减少，部分大液滴不能进入火焰，大部分试液以粗大液滴的形式回流至废液瓶中，这样不仅测量灵敏度降低，精密度也会变差。

克服这种影响的方法如下：

（1）使用相同长度、相同内径的吸液毛细管，并保持空气压力和流量在选定的范围内恒定不变。当发现吸液毛细管沾污且更换后，所有标准溶液及试样溶液应重新测定。

（2）一般试液提升量以 4～6 ml/min 雾化效率较好，在顺次测量中，毛细管插入容量瓶的深度应尽可能保持一致，有的插入瓶底、有的在表面吸液也会导致测量误差。

（3）试液的表面张力和粘度往往被忽视，当试液使用有机溶剂测定，如 APDC-MIBK 或 DDTC-MIBK 体系萃取时，标准系列也应同时萃取，否则会导致实验失败。这里除萃取效率引入的误差外，水和 MIBK 的雾化效率及在火焰中的不同行为也会引入误差。

此外，有人测定血清中的 Ca、Mg、Na 时，以水配制工作曲线，得出错误的结论。这是因为血清与水的粘度相差很大，雾化效率也不同。此时应使用 5%的丙三醇配制标准系列，血清中也应加入定量的丙三醇稀释并使粘度匹配。

（4）有人在测定部分试样后发现吸液毛细管老化，更换后测不出吸光度信号，认为仪器出现故障。经检查发现仪器并无故障，只是在更换吸液毛细管时用力过大，将与吸液毛细管连接的金属毛细管插入较深部位且与撞击球相触，这样破坏了喷雾嘴的同心圆结构。此时应将雾化器打开，取出雾化器重新调整并调节撞击球的位置，观察吸液量及雾化的均细情况。

（5）雾化效率与试液温度有关，当然试液温度对体积标度的影响更大。从冰箱中取出标准系列后必须与室温平衡后才能开始测量，经加热消解的试样也应如此。

4.3.2 化学干扰及消除方法

从试液雾化进入火焰后，形成用于原子吸收测量的基态原子的过程来分析化学干扰的产生及消除方法，一切影响基态原子数目的化学因素都可称为化学干扰。

通过雾化器使试样形成5～20 μm的气溶胶进入火焰，气溶胶在火焰中受热脱去溶剂后成为更微小的溶质固体粒子，即气-固气溶胶，通常称为“雾粒”。雾粒属于什么类型的化合物对基态原子的形成影响很大，化学干扰也主要发生在这一阶段，如 Al 对 Mg 的干扰是 $MgAl_2O_4$ 雾粒的生成，此外 Al、Si、PO_4^{3-}等对 Ca、Ba、Fe 的干扰，也是由于形成了不易原子化的雾粒。

雾粒进入火焰高温区，在火焰中溶质盐类发生熔化、解离、挥发生成基态原子。下式中，影响形成基态原子的化学元素都是化学干扰。

MX（液态分子，5～20μm）→MX（g，气态分子）

⇅

M（g，基态原子）+X（g）⇌MX（g，气态分子）

M*（g，激发态原子）

$$M(g) + O \rightleftharpoons MO(g) \rightleftharpoons MO(s，分子化合物)$$

$$M(g) + OH \rightleftharpoons MOH(g) \rightleftharpoons MOH(s，分子化合物)$$

$$\upharpoonleft\downharpoonright$$

$$MO^*，MOH^*（激发态分子，产生连续背景）$$

$$M(g) \rightleftharpoons M^{n+} + ne（离子态）$$

当待测元素在溶液中与某些成分结合时，很难形成基态原子，而有的基态原子（如上式中 MX、MO 和 MOH）也会使生成的基态原子重新结合为分子而不能产生原子吸收信号；MO、MOH 或 MX 还会受激发形成分子光谱产生连续背景（请参阅石墨炉吸收法）；如果火焰温度过高，基态原子还会受激发或电离也不能被原子吸收法测量。

1. 电离干扰及消除方法

一般碱金属元素电离电位很低，当火焰温度较高时便会被激发或电离，受激发的原子产生背景干扰，而电离原子则会导致测量灵敏度降低。在不同火焰中一些元素的电离度见表 4-4。

表 4-4 部分元素在空气-乙炔和 N_2O-C_2H_2 火焰中的电离度

元素	电离电位/eV	试液浓度/（mg/L）	电离度（%）	
			空气-乙炔	N_2O-C_2H_2
Li	5.392	2	0	—
Na	5.139	2	22	—
K	4.341	5	30	—
Rb	4.171	10	47	—
Cs	3.894	20	85	—
Be	9.322	2	—	0
Mg	7.646	1	0	6
Ca	6.113	5	3	43
Sr	5.695	5	13	84
Ba	5.212	30	—	88
Cu	7.726	3	0	43
Al	5.896	100	—	10
Yb	6.200	15	—	20

（1）克服电离干扰的方法：

①选择合适的火焰和燃烧器高度，尽量使用低温部位测量。如 Sr、Cu 在 N_2O-C_2H_2 火焰中分别电离 88%和 43%，而使用空气-乙炔火焰则电离度分别为 13%或 0。

②加入消电离剂。一般加入比测定元素电离电位更低的元素，或者虽然电离电位稍高但加入量较大，提供了火焰中更多的电子使电离平衡（$M^0 \rightleftharpoons M^{n+} + ne$）向左移动。从而抑制了测定元素的电离。这种加入的金属盐类称为消电离剂。消电离剂的效果如图 4-3 和图 4-4 所示。

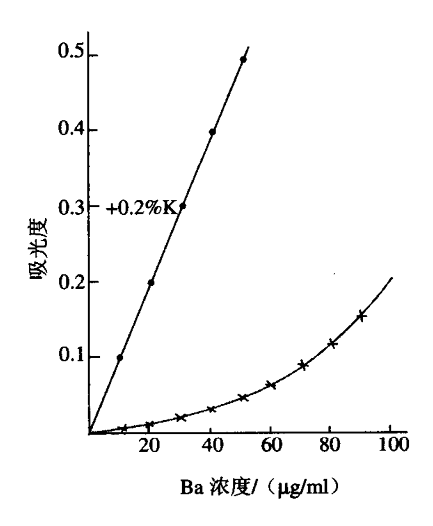
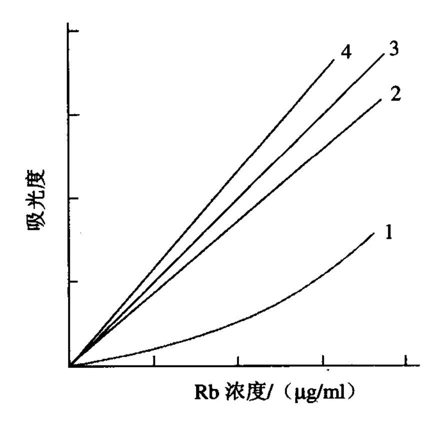


图 4-3 在 $N_2O-C_2H_2$ 火焰中 Ba 的电离干扰及消除



1—未加钾盐；2—加钾盐 500 mg/L；
3—加钾盐 1 000 mg/L；4—加钾盐 2 500 mg/L

图 4-4 测 Rb 时的电离干扰及其消除（空气-乙炔火焰）

（2）注意事项：

①标准系列和试样应同时加入消电离剂，并注意空白的变化及扣除。

②碱金属和碱土金属是伴生元素，常存在于一些试样中，在选择消电离剂时，应使用纯度高的盐类。$Sr(NO_3)_2$ 和 $SrCl_2$ 是常用的消电离剂。

③原子吸收中常见的曲线是高浓度点向横轴弯曲，即随着标准溶液浓度成比例增加，吸光度值增加幅度较小。而电离干扰的曲线弯曲情况恰好相反。在实际测定中发现曲线属异常弯曲时应从这方面加以考虑。

2. 化学干扰及消除方法

在常用的空气-乙炔火焰中 PO_4^{3-} 对 Ca 的干扰，Al 对 Mg 的干扰及 Si、Al、PO_4^{3-} 对 Sr、Ba 的干扰等都是火焰原子吸收法中典型的化学干扰。由于 Ca、Mg 是一般环境试样中的常量成分，如果其含量达到一定浓度则会对 Cu、Zn、Pb、Cd 等常测元素产生干扰（见表 4-5）。

表 4-5 Ca、Mg 对一些元素的干扰

测定元素	使用波长/nm	吸光度		
		Ca（10mg/ml）	Mg（10mg/ml）	Ca+Mg（各 10mg/ml）
Mn	279.4	0.014 1	0.010 6	0.012 3
	257.6	0.016 8	0.012 3	0.014 6
	293.9	0.010 1	0.011 4	0.009 2
	259.3	0.017 7	0.011 4	0.014 1
Cd	228.8	0.029 2	0.023 6	0.029 2
Co	240.7	0.030 6	0.015 9	0.023 2
	238.3	0.031 5	0.016 8	0.025 0
	238.9	0.030 6	0.015 9	0.023 2
	243.9	0.029 7	0.015 9	0.023 2

测定元素	使用波长/nm	吸光度		
		Ca（10mg/ml）	Mg（10mg/ml）	Ca+Mg（各 10mg/ml）
Zn	213.8	0.011 39	0.030 1	0.074 2
	307.2	0.009 7	0.007 9	0.008 3
Cu	324.7	0.011 4	0.008 3	0.009 2
	296.1	0.011 4	0.010 1	0.011 0
Ni	232.0	0.037 2	0.017 7	0.032 0
	232.5	0.037 2	0.017 7	0.032 0
	236.2	0.029 2	0.015 5	0.023 2
	231.7	0.037 6	0.018 6	0.033 9
Ba	553.5	0.173 9	0.0	0.074 2
	577.7	—	0.0	—
	493.4	0.0	0.0	0.0
Pb	216.9	0.050 6	0.024 1	0.041 9
	220.3	0.041 9	0.024 1	0.036 2
	224.6	0.036 2	0.021 8	0.036 2
	261.4	0.014	0.011 0	0.015 0
Fe	248.3	0.027 3	0.012 3	0.021 4
	249.6	0.024 1	0.009 7	0.016 8
	251.0	0.027 3	0.012 3	0.021 4
	247.2	0.026 4	0.010 1	0.020 0

由表 4-5 可知 Ca、Mg 对这些元素的干扰比较复杂，且对不同测定波长的干扰大小亦不同，Ca 和 Mg 的共同干扰效果与 Ca 或 Mg 单独存在时的情况相比也无规律性可言。这类化学干扰可解释为 Ca、Mg 在火焰中的分子吸收的影响，通过背景校正一般可以消除。

当 Cu、Ni、Mg 的浓度分别是 100mg/L 时，不同浓度 Fe 产生的干扰情况见表 4-6。此外，SiO_3^{2-}、PO_4^{3-}、SO_4^{2-}甚至 NO_3^-对 Ca、Pb 等的测定也有化学干扰，且 NO_3^-、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}的影响达到一定程度后会出现定值，即不会因这些干扰离子浓度的增大而使干扰变强。

表 4-6　Fe 对一些元素的干扰

单位：%

Fe 的浓度/（mg/L）	Cu（324.7nm）	Ni（352.4nm）	Mg（285.2nm）
10	0	0	0
50	+3.9	−3.4	0
100	+4.5	−7.6	+16.6
500	+6.4	−10.2	+58.3

（1）消除这类化学干扰的方法如下：

①加入释放剂：即在试样溶液中加入一种试剂，使其与干扰元素生成更稳定、更难解离的化合物，将测定元素从与干扰元素形成的化合物中释放出来。如 Al 对 Mg 的干扰可加入 $La(NO_3)_3$ 或 $SrCl_2$ 消除，由于大量 La 或 Sr 均可在试液于火焰中的解离阶段与 Al 生成更难以解离的偏铝酸镧或偏铝酸锶，而 Mg 则以 $Mg(NO_3)_2$ 或 $MgCl_2$ 形态易于原子化。

同样 $La(NO_3)_3$ 或 $LaCl_3$ 也常在消除 Si、PO_4^{3-}等对 Ca、Sr、Ba、Mn、Fe 的干扰中用作保护剂，一般加入量是 1% $La(NO_3)_3$ 或 $LaCl_3$。

$$2CaCl_2+2H_3PO_4 \rightleftharpoons \underset{\text{（难熔、难原子化）}}{Ca_2P_2O_7}+4HCl+H_2O$$

$$CaCl_2+H_3PO_4+LaCl_3 \rightleftharpoons \underset{\text{（难熔）}}{LaPO_4}+3HCl+\underset{\text{（易原子化）}}{CaCl_2}$$

②加入保护剂：通常使用络合剂作保护剂，使之与待测元素生成稳定的络合物而不再与干扰元素生成难解离的化合物。例如在弱酸或弱碱性介质中加入 EDTA、8-羟基喹啉等有机络合剂，使其与待测离子或干扰离子形成稳定的络合物。在火焰中易于分解成基态原子。EDTA 被称为保护剂，即将待测元素保护起来使之不易与干扰物质在火焰中发生反应。加入 EDTA 消除 Al 或 PO_4^{3-}对 Ca、Mg 的干扰，加入 8-羟基喹啉消除 Fe 对 Cu、Ni、Mg 等元素的干扰，即为加入保护剂消除化学干扰的实例。

③加入助熔剂：加入 NH_4Cl 能提高某些元素的测定灵敏度，同时还可抑制 Al、Si 及 PO_4^{3-}对 Fe、Mn、Ca、Mg 等的干扰。由于 NH_4Cl 熔点很低，称之为“助熔剂”，其在火焰中对高熔点待测元素起到了助熔的作用。同时 NH_4Cl 在火焰中易挥发成高浓度蒸气，使待测元素形成易于原子化的氯化物。如在测定 Cr 时加入 1%的 NH_4Cl，不仅提高了 Cr 的测定灵敏度，也有效地抑制了 Fe、PO_4^{3-}等的干扰。

④加入干扰缓冲剂：在测定 20 mg/L Ca 时，H_2SO_4 浓度大于 0.01 mol/L、H_3PO_4 浓度大于 0.05 mol/L 时干扰成定值。如果使标准系列和试样溶液中都含有过量的这类干扰物质，虽然测定灵敏度降低但仍可使测定结果准确。Al 达到 200 mg/L 时对 Ti 的干扰也成定值，亦可采用加入 Al 达到缓冲的目的。

⑤化学分离：当化学干扰复杂采用前述方法仍不能消除时，可采用 APDC-MIBK、DDTC-MIBK 或离子缔合物等溶剂萃取、共沉淀或离子交换等方法分离出测定元素或干扰元素，这样在分离干扰成分的同时还能达到浓缩待测元素的目的。

离子交换分离的方法比较复杂，在原子吸收中使用较少。共沉淀常用的无机共沉淀剂有 $Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$、$La(OH)_3$ 等，不仅操作繁杂，还会使空白偏高。有机共沉淀如 1-（2-吡啶偶氮）-2-萘酚（PAN）、NaDDTC 等都是较好的共沉淀剂，调节不同的 pH 可有选择地分离出不同的待测元素，且富集倍率很高。我们使用 PAN 作共沉淀测定了 0.01～1 μg/L 的超痕量 Pb^{2+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}等；测定海水中 Cr^{3+}、Co^{2+}、Fe^{3+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}的回收率可达 99%以上。

在消除干扰或浓缩方面使用最多的是 APDC-MIBK 和 DDTC-MIBK 两个溶剂萃取体系。其中 APDC-MIBK 萃取火焰原子吸收法测定 Pb、Cd、Cu 已列为我国的标准方法。美国也将 APDC-MIBK 萃取火焰原子吸收法测定 Ag、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Pb、Zn 列为标准方法。日本的标准方法中使用 DDTC-乙酸丁酯萃取 Cu、Pb、Zn、Cd、Co、Ni、Fe、Mn 等。

Fe 具有多谱线且是环境中的宏量元素，当试样中 Fe 含量高时 APDC 或 DDTC-MIBK 萃取微量 Pb、Cd、Cu 比较困难，因 Fe 也会与 APDC、DDTC 络合，使 MIBK 相与水相分层困难。此时可使用在强酸介质中用 KI-MIBK 将 Pb、Cd、Cu 以碘离子缔合物萃取入 MIBK 相中与 Fe 分离，这也是我国测定土壤中 Pb、Cd 的标准方法。亦可在强酸介质中

用 MIBK 萃取分离出大部分 Fe，使其不产生干扰。

（2）在消除化学干扰时应注意：

①加入释放剂或保护剂时要适量，加入量过少不能起到抑制干扰的作用，加入过量会导致测定灵敏度降低。因此工作曲线也应加入相同量的释放剂或保护剂，以保证空白和灵敏度相同，获得准确的测量结果。

②消电离剂和干扰缓冲剂也必须在标准系列和试样中加入同等量。尤其是消电离剂常使空白偏高，加入量必须准确。

③往往几种消除化学干扰的试剂同时使用效果更佳，常使用的抑制化学干扰的试剂见表 4-7。

表 4-7　抑制化学干扰的常用试剂

测定元素	干扰成分	抑制干扰试剂
Mg	Al、Si、PO_4^{3-}、SO_4^{2-}	$La(NO_3)_3$、$LaCl_3$
Ca、Ba、Mg	Al、Be、Fe、Se、NO_3^-、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}	$SrCl_2$
Ca	Al、Si、PO_4^{3-}、SO_4^{2-}	$MgCl_2$
K、Na、Mg	Al、Fe	$Ba(NO_3)_2$、$Sr(NO_3)_2$
Mg	Al、Fe	$CaCl_2$、$SrCl_2$
Ca	Al、P、Si、SO_4^{2-}	$Mg+HClO_4$
Ca、Mg、Ba	Al、PO_4^{3-}	$Sr+HClO_4$
Cr、Cu、Zn	Si、Al、PO_4^{3-}	$La(NO_3)_3$
Ca、Sr、Ba、Mg	Al、Fe、Si、Cr、Ti、PO_4^{3-}、SO_4^{2-}	丙三醇、$HClO_4$
Na、Cr	Al	NH_4Cl
Mo	Sr、Ca、Ba、PO_4^{3-}、SO_4^{2-}	NH_4Cl
Cr	Fe、Mo、W、Mn	NH_4Cl
Ca	PO_4^{3-}	乙二醇、甘露醇
Ca、Sr	PO_4^{3-}、Al	葡萄糖、水杨酸、乙酰丙酮
Ca、Mg	Al	EDTA、8-羟基喹啉
Cr	Al、Fe、Ti	$K_2S_2O_7$

④APDC 和 DDTC-MIBK（吡咯烷二硫代氨基甲酸铵，二乙基二硫代氨基甲酸钠-甲基异丁酮）是最常用且简便的溶剂萃取分离干扰的方法体系，环境试样中大量存在的碱金属、碱土金属及 Si、Al 等不被络合萃取，且能同时消除 PO_4^{3-}、SO_4^{2-}等阴离子的干扰。

DDTC-MIBK 在 pH 值 4 以上可萃取 30 余种元素，APDC 在微酸介质中比 DDTC 更加稳定，其与许多金属离子络合的 pH 范围也很广，即使在 pH=2 时用 APDC-MIBK 萃取 As^{3+}、Bi^{3+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}、Sb^{3+}、Sn^{2+}、V^{5+}、Zn^{2+}，萃取效率也在 95%以上。通过选择不同的 pH 范围可改变一些元素的萃取效果，例如在 pH 在 3～4 范围内可萃取 Ag^+、Cd^{2+}、Co^{2+}、Cr^{6+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、As^{3+}等。该体系在对六价铬、Cr^{3+}及 As^{3+}、As^{5+}的不同价态的分离测定中很有应用前景。

在不同的 pH 条件下各种离子的萃取效率也会发生变化，因此在使用溶剂萃取法消除干扰或浓缩时，必须使用缓冲溶液调节试液的 pH 值，并考虑缓冲容量是否足够大。工作曲线和试样应同时萃取，这样还可补偿因 MIBK 相和水相表面张力不同而发生的物

理干扰。

在原子吸收法中使用的萃取溶剂以 MIBK 最佳，其火焰背景较低，且在火焰中能燃烧完全。酯类如乙酸乙酯、乙酸丁酯等亦可使用。千万不能使用在分光光度法中常用的氯仿、四氯化碳等含氯的有机溶剂，因为它们不但会对环境造成污染，且在火焰中不能完全燃烧，冒黑烟，对测定影响较大。几种溶剂的比较见表 4-8。

表 4-8　几种溶剂的物理性质

溶剂	表面张力/（10^{-5}N/cm）	粘度（cp）	吸液量/（ml/min）	密度/（g/cm^3）
MIBK	23.64	0.586	10.0	0.806
丙酸乙酯	24.27	0.564	10.2	0.893
乙酸正丁酯	25.2	0.734	8.33	0.881
纯水	72.75	1.005	8.46	1.000

表 4-8 中吸液量是在同一空气流量下测量的结果，可见如果不同时萃取工作曲线和试样，不仅对萃取效率有影响，有机相和水相进样量不同也会产生较大的测量误差。就环境中常测的 Cu、Zn、Pd、Cd 而言，在 MIBK 中的测量灵敏度大大高于在水相中测定的灵敏度。表 4-9 中的测量结果是将 Cu、Zn、Pb、Cd 用 APDC-MIBK 萃取后，再用 MIBK 将萃取相定容到原水相体积，保持 4 种元素浓度相同。

表 4-9　水溶液和 MIBK 中的吸光度比较

离子	测定波长/nm	浓度/（mg/L）	吸光度		增感倍率
			水	MIBK	
Cd^{2+}	228.8	0.25	0.022	0.055	2.5
		0.50	0.050	0.130	2.6
Zn^{2+}	213.8	0.25	0.035	0.105	3.0
		0.50	0.071	0.201	2.9
Pb^{2+}	217.0	0.5	0.009	0.056	6.2
		1.0	0.018	0.114	6.3
Cu^{2+}	324.7	0.25	0.036	0.168	4.6
		0.50	0.072	0.331	4.6

⑤Fe 是环境试样中的宏量元素，用 APDC-MIBK 或 DDTC-MIBK 萃取时，如果试样中 Fe 含量不高，可加大 APDC 或 DDTC 的用量。如果含量过高则影响萃取效率，且水相和 MIBK 相分层困难。

当只萃取 Pb、Cd 时，可在 1%以上的 HCl 介质中，Pb、Cd 以 H_4CdI_6 和 H_4PbI_6 的离子缔合物被 MIBK 萃取，而 Fe 不被萃取。$HInBr_4$、$HTlBr_4$ 用 MIBK 萃取亦可分离 Fe、Si、Al、碱金属及碱土金属等宏量元素的干扰。

此外，还可使用双硫腙-MIBK 萃取 Pb^{2+}、Sn^{2+}、Tl^{+}、Bi^{3+}、In^{3+}、Hg^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}等，但其最佳 pH 范围不同。此时可用柠檬酸铵或三乙醇胺掩蔽 Fe。

4.3.3 基体效应和背景吸收的检查与消除

1. 基体效应

试样溶液中所含酸的种类及浓度、共存物质的种类及浓度等都不可能与标准系列完全相同，这种差异可能会对雾化效率产生影响，即前述的“物理干扰”，也可能会产生基体效应。所测试液中是否存在基体影响可用标准加入法检查，其结果有 3 种情况，如图 4-5 所示。

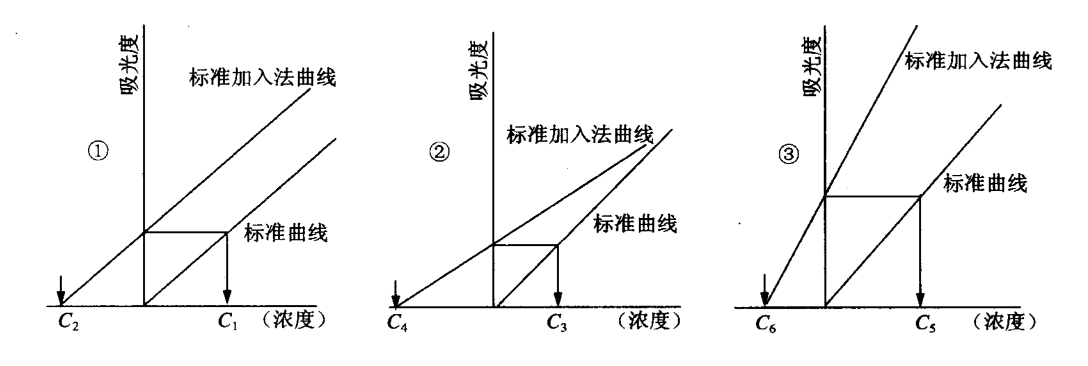


图 4-5 标准加入法检查基体干扰

在图 4-5 中：

①标准加入法曲线与标准曲线平行，则试样溶液不存在基体干扰，可使用标准曲线法测量；

②标准加入法曲线的斜率低于标准曲线，说明有基体干扰，这种干扰是负干扰，如果用标准曲线定量会给测量结果带来负误差；

③标准加入法曲线的斜率大于标准曲线的斜率，说明试液有基体的正干扰，若用标准曲线法定量，则获得结果偏高。

对于②、③两种有基体效应的情况，应采取标准加入法进行定量，或采用前述消除干扰的方法除去干扰。

2. 背景吸收检查与扣除

试液在火焰中产生的背景吸收主要来自两个因素：

（1）颗粒物的光散射：试液中有机物不完全燃烧产生的颗粒物，以及试液中较高浓度的矿物质——无机盐类脱溶剂后形成的盐类粒子或难熔的氧化物粒子，这类颗粒物对光源辐射的特征波长的光波产生光散射，使部分特征光波不能投射到检测器上，相当于增加了表观吸光度，产生正干扰。颗粒物对光源辐射光的散射服从瑞利（Rayleigh）散射定律。散射系数τ可表示为：光散射与光波波长的四次方（λ^4）成反比，即波长越短，光散射干扰越严重；也和颗粒物的数目 n 与颗粒物体积（大小）的平方成正比，即颗粒物越多、越大，则光散射越严重。

$$\tau = \frac{J_t}{J_0} = 24\pi^3 \frac{nV^2}{\lambda^4} \quad (4\text{-}3)$$

式中：n——颗粒物数目；

V——颗粒物体积；

λ——光源波长。

（2）试样溶液中的共存物质在火焰中生成气态分子，如 NaCl、$CaCl_2$、$Ca(OH)_2$ 等，对空心阴极灯的光有吸收作用，其吸收光谱是连续的分子吸收，如图 4-6 所示。

背景干扰是正干扰，使测定结果偏高。有人认为背景干扰和基体干扰是一回事，可用标准加入法定量，这种理解是错误的。背景干扰只是使标准加入法曲线沿纵坐标轴向上平移，平移的距离就是背景吸收（ΔA），如图 4-7 所示。不扣除背景吸收测得浓度 C_1 浓度和扣背景测得浓度 C_2 相比，显然 $C_1 > C_2$。

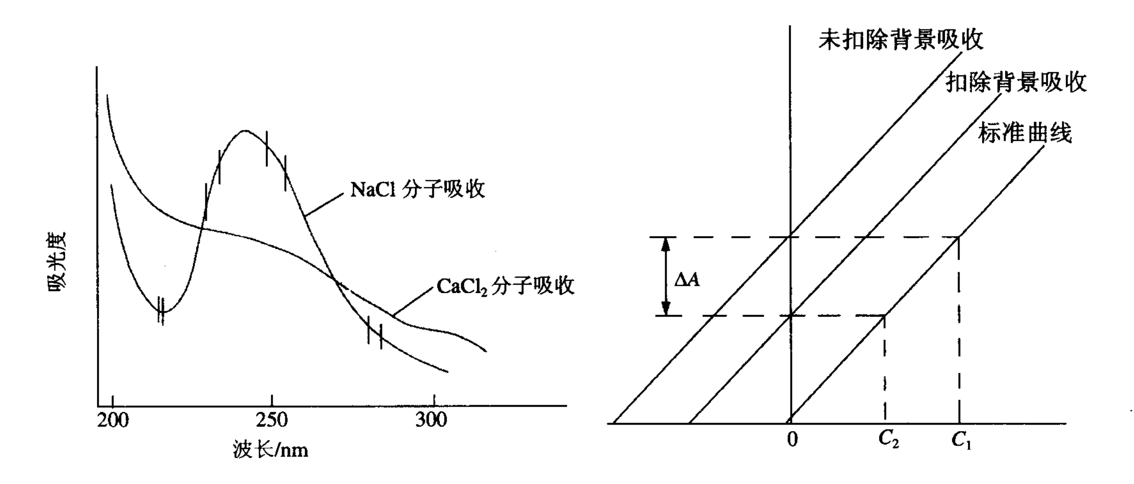


图 4-6 背景吸收（ΔA）对测定的影响　　图 4-7 NaCl、$CaCl_2$ 在空气-乙炔火焰中的分析吸收光谱

然而实际试样也有可能既存在基体干扰又存在背景干扰，此时的标准加入法曲线与标准曲线不平行，应在扣除背景干扰的基础上，用标准加入法定量，或采用前述的消除化学干扰措施。

常用的背景校正或扣除的方法是 D_2 灯法和塞曼法，这两种方法在 320nm 以下的波长范围效果都很好，但在 350nm 以上的波长范围 D_2 法欠佳。此外还有 S-H 法、邻近线法等。详见石墨炉原子吸收部分。

4.4 仪器的正常使用与一般故障排除

1. 空心阴极灯

（1）装卸空心阴极灯时，切勿用手触摸顶部的石英窗，否则会沾上汗渍或油污影响光的透射。使用完毕后应及时放入灯盒内妥善保存，防止沾污、振动。

（2）空心阴极灯长期闲置不用，会使发射谱线不纯或不锐，应每隔 2 个月定期点燃

处理，即在工作电流下点灯 1 h 以上。

（3）如果空心阴极周围变黑，是长期放置阴极材料变质或使用过高的灯电流阴极金属溅射所致，当没有新灯更换时仍可以使用，但使用的灯电流一般应比常规电流增加 3～5 mA，且应选用小的通带宽度。

（4）通电后的空心阴极灯可从阴极发光的颜色大致判断是否正常。充氖灯的负辉光是橙红色，充氩灯是淡蓝紫色。如果长期不使用又未定期点灯处理，则负辉光颜色变淡，呈粉红色或淡蓝白色。此时可将空心阴极灯的阴极和阳极反接处理。阳极一般是棒状，将其接至阴极电源，使用 20～30 mA 电流通电 30～60 min；通常阴极是由测定元素的纯金属或合金制成的圆环状，将其接至阳极，以 100 mA 通电 1～2 min，如果是合金阴极应通电 5 min 以上。

2. 光电倍增管

光电倍增管应避免长时间使用高电压，以避免测量信号的波动性增加，并避免损坏或“疲劳”现象的产生。如果开启仪器后而不马上测量应关闭高压开关。

（1）一般只需使用 200 V 电压，预热 20 min 即可。如果预热时间过短，暗电流较强，也会使测量信号波动性较大。

（2）一般仪器使用的光电倍增管只在 190～400 nm 波长范围内灵敏度较高，大多数测定元素的灵敏波长也在此范围内。如果测定 Ca、Sr、K、Na、Li 等长波长元素时，可适当提高空心阴极灯的电流以增大检测信号。目前的高档仪器同时装有 400～750 nm 范围使用的光电倍增管，技术人员可根据测量波长自行选择。

3. 燃烧器和雾化器

（1）N_2O-C_2H_2 火焰和空气-乙炔火焰使用燃烧器的缝隙长度不同，前者为 40～50 nm，后者是 80～110 nm，不可混用。

（2）燃烧器使用一段时间或测定盐类浓度较高的试样后，会发现火焰呈锯齿状，且在缝隙处有盐类淀积，使测量精度和灵敏度都降低。当淀积盐类较少时可用滤纸片插入缝中擦净，当淀积物较多时可使用刀片轻轻刮去淀积物，但应保持缝隙及其周围的光洁性，不能在金属燃烧器上留下刮痕。当淀积物难以刮去时，可将燃烧器头卸下，用 10% 盐酸或 10%硝酸清洗。在安装时一定使锥形部位连接严密，不能漏气和漏溶液。

（3）一般每次清洗燃烧器后或更换空心阴极灯时，都应对光路进行简单检查。将划有垂线的方形纸片放在燃烧器上方，使垂线与缝隙垂直，向左右方向水平移动纸片，观察空心阴极灯的光斑是否在整个缝隙上方通过，否则需对燃烧器或空心阴极灯的位置进行调整。

（4）有人在更换吸液毛细管后喷入标准系列，发现灵敏度大幅度降低，甚至有时还测量不出吸光度信号。这是更换毛细管时使溶液喷嘴同心圆的相对位置发生了变化，应取出重新调节至喷出均细的雾状。

在更换吸液毛细管时，用一只手掐紧雾化器上的金属毛细管，使之保持水平并固定不会发生进出位移，另一只手更换吸液毛细管。

（5）雾化器喷嘴前方的撞击球位置对雾化效率影响也较大，若发现雾化状态变差，

且喷嘴的同心圆部位未曾改变时，应调节撞击球前、后、左、右的位置，使喷出的水雾均细且量大，达到最佳状态。

在调节喷嘴或撞击球后，将其装入雾化室腔体内时，应保证严密并锁紧栓销。

（6）雾化室（亦叫预混合室）应每周至少清洗一次，即在测定完试样后关闭仪器主机、空心阴极及光电倍增管等电源，喷入 10%盐酸或 10%硝酸 3～5 min，然后喷入纯水 10 min。

（7）废液排出管应备有水封，以保持雾化室负压稳定，减少测定误差，保证测量精度。

4．空气和燃气供给部分

（1）火焰原子吸收的载气（助燃气体）一般由空压机供给，为了防止空压机的噪声及振动对测量结果产生影响，应远离仪器安放台。压缩空气应有稳压和油污滤除装置，且应经常检查是否运行正常。

（2）乙炔钢瓶应远离火源，单独放置且通风良好的位置。应垂直放在专门加工的钢瓶架上并紧固，以防止液态丙酮从气瓶阀中流出损坏气阀和导管。

（3）乙炔钢瓶中的气体一般溶解在丙酮中，随着瓶中乙炔压力的降低，进入火焰中的丙酮浓度会增加，当使用富燃性火焰或测定波长低于 250 nm 时，会因混入丙酮而产生较大的测量误差。一般乙炔钢瓶压力小于 0.5 MPa 时应停止使用。

（4）乙炔钢瓶都使用二级减压阀，第一级显示瓶内压力（与钢瓶总阀相连接），第二级阀供给测量仪器的压力。当测定结束时应首先关闭总阀，使管路内的乙炔流入火焰燃烧，待火焰自然熄灭后再关闭二级阀。切勿在管路内残留乙炔气体。

（5）燃烧器上方的排风罩用于排出燃烧生成物和试液中的重金属等有害物质。其使用的排风量与排风罩和燃烧器的距离有关，当距离较近时虽然排风效果较好，但会扰动火焰使测量精度降低。应注意调节使用的风量。

此外，排风罩应使用防止酸腐蚀的材料制作，如使用金属排风罩时最好涂防锈漆以免对金属测定产生影响；并应经常擦去灰尘，以免对 Ca、Fe、Na 等常见元素的测定产生影响。

5．光学系统

（1）分光部分多采用光栅及一系列反射和聚光镜组成，密封在仪器壳箱之内，一般不能随意打开。早期的仪器需更换硅胶以保持干燥，现在的仪器密封严密，只要在通风、干燥的实验室内使用一般不需用硅胶干燥，因此室内应使用干燥机以保持光学系统的干燥、清洁。

（2）在燃烧器的左右两侧都有聚光用的石英透镜，因其暴露在外容易受尘沾污，且长期使用也会被火焰中的测量物质飞溅沾污，从而影响测量灵敏度。此时可用镜头纸轻轻擦拭，当沾污严重时可蘸无水乙醇擦拭。

4.5 仪器的日常维护

（1）仪器应放置在无振动、无腐蚀性气体、通风良好的实验室内，附近不应有强电

磁场干扰。室温不应低于5℃，也不应高于30℃。

（2）在潮湿的南方应装有除湿机，防止湿气损坏元器件。

（3）使用空调的房间，应避免空调直接对准仪器，以免使测量信号产生波动。

（4）气路和冷却水管路严防泄漏。

（5）仪器长期闲置不用，也应定期通电，以防元器件受潮损坏，尤其在南方的梅雨季节每周至少通电1h以上。

（6）应按JJG 694—90的规定和计量认证、实验室认可规定的周期对仪器进行定期检定，以基线稳定性、精密度、检出限和灵敏度为主要检查、检定指标。

4.6 测量与避免测量误差

（1）在原子吸收测量中，应按浓度由低到高的顺序测定标准系列。当测量浓度较高的标准或试样后，需喷入纯水充分冲洗，直至恢复至零才能继续测量，每测10个试样应测量一个标准溶液，检查基线是否漂移，若漂移严重则应重新校零点，前次测量标准后的试样应重测。

（2）测量Zn、Na、Ca等元素时往往试样空白较高，此时应至少制备3个以上的试剂、试样空白，防止扣除空白时产生误差。

（3）吸光度值在0.434附近测量误差最小，最佳吸光度值测量范围应在0.1～0.6之间。当吸光度大于1.0时测量误差较大，应适当稀释试样；当小于0.008时也会使测量误差较大，应将试样浓缩或使用石墨炉原子吸收法测量。

（4）原子吸收的灵敏度定义为产生1%吸收信号的试样浓度，即当喷入某元素的溶液进行测量时，得到0.004 4吸光度值时尚不能准确定量，只有当空白吸光度值接近零或很低，且吸光度值大于0.0044时才能认为是接近灵敏度的数据准确。

（5）测量条件选择不当是产生测量误差的重要原因，在原子吸收测定中需要选择的条件及选择这些条件的必要性在4.2节中已经介绍。燃烧器的高度及空心阴极灯的光束是否在燃烧器正上方通过且平行，往往被忽视。曾有人在测量过程中发现灵敏度降低很大，经检测发现是燃烧器旋转了一个角度，这样测量的光程就变短了，测量的基态原子数就少。这在低浓度试样的测量中是不允许的。但在测量高浓度试样时，为了减少稀释误差，可配置相应高浓度的标准系列，将燃烧器旋转适当的角度，以保证工作曲线的线性关系。在这种情况下，亦可选择次灵敏线测量。

此外，试液的粘度、表面张力、温度等对雾化效率的影响也往往被忽视。有人刚从冰箱中取出标准系列未等标液温度与室温平衡就开始测量，这样也会产生误差。要注意试样溶液与标准溶液使用萃取溶剂的量，或加入的酸度应保持一致。例如当用APDC-MIBK体系萃取Pb、Cd时，有的人为了节省工作时间，用20 ml MIBK萃取标准系列以备多次使用，而用5 ml MIBK萃取试样（平行测定两次是足够的）。需知MIBK在水相中是有一定溶解度的，这是产生误差的原因之一。APDC络合物的稳定时间也是有限的，这种经萃取的标准系列不能放置长期使用，这也会产生误差。

（6）所用试剂的纯度、器皿洗涤的如何也会引入误差。应选用优级纯试剂，在处理试样时必须同时做试剂空白，且试剂加入量应与试样绝对保持一致，并按规定洗涤所有

器皿后，置于不受实验室空气污染处。关于常用的器皿材质中一些元素的含量详见石墨炉原子吸收相关部分。

（7）配制标准系列和制备试样时必须逐级稀释，每次最多稀释 10 倍，切记每次都要加入相应的酸。有人为了减少空白和沾污，尽量少使用吸量管和容量瓶，配制 Zn 标准系列时，分别吸取 0.1 ml、0.3 ml、0.5 ml、0.7 ml、1.0 ml 的 50 mg/L 的储备液定容至 100 ml，尽管吸光度值在准确测量范围之内，但发现线性不好，且在冰箱放置 2 天之后测量不到吸光度信号。其原因是：

①没按逐级稀释的原则，取 0.1 ml 稀释至 100 ml，微小的取液误差即会扩大 1 000 倍，会导致线性不好。

②在配制标准系列时，没有加入相应的酸。尽管储备液都含足量的酸，但稀释 100～1 000 倍以后，酸度很低，使 Zn 等待测元素发生了水解。

此外，应注意标准系列和试样的酸度应保持一致，以避免测量误差。

（8）一些技术人员多采用峰面积积分测量，认为峰面积积分测量精度较好，而不使用峰高测量。精度的确前者较好，但测量条件没有选择最佳，甚至待测原子的吸收峰不够尖锐等，会使峰面积测量产生较大误差。用峰高测量则能直接观察出原子吸收信号产生的过程及干扰出现的情况，并可与标准系列进行峰形的比对，对数据的准确性判断十分有利。当试样简单没有干扰物质存在且测量条件选择正确时，可直接使用峰面积积分测量。

（9）试样消解的必要性。一般天然的试样机体比较简单，而污水或废水等基体则比较复杂。无论哪种水样都应加入酸进行消解，因为我们测定的元素在各种水样中不可能都以离子状态存在，而是存在着许多不同的状态，这些不同形态的金属元素在火焰中的经历及原子化过程也有差异，因此水样应经消解后再进行测定。消解后的试样应与标准系列保持尽可能相同的酸度。表 4-10 是环境监测中常测的 Cu、Zn、Pb、Cd 在不同盐酸介质中灵敏度的变化。

表 4-10　盐酸浓度对 4 种金属测定灵敏度的影响

金属离子	HCl/（mol/L）	灵敏度比	金属离子	HCl/（mol/L）	灵敏度比
Cd^{2+}	0.01	1.00	Pb^{2+}	0.01	1.00
	1	0.83		1	0.73
	3	0.76		3	0.67
	6	0.75		6	0.57
Zn^{2+}	0.01	1.00	Cu^{2+}	0.01	1.00
	1	0.79		1	0.80
	3	0.75		3	0.75
	6	0.71		6	0.70

（10）注意缓冲液的缓冲容量。当使用 APDC-MIBK 体系萃取并测定土壤、固体废物等基体复杂试样中 Pb、Cd 等重金属时，一般试样经过酸消解后再进行萃取测量。其中将酸蒸发至近干是关键性的操作。否则残留的酸过多，加入 pH 3.0～3.5 的 HAC-NaAC

缓冲溶液后也难以使试样达到规定的 pH 值，因为在 pH 值为 3.0 时其缓冲溶液容量较小，增大缓冲溶液用量也不能保证 pH 值为 3.0。

注意标准系列应同时萃取，且和试样的 pH、MIBK 用量等条件保持一致，以避免萃取效率不同产生的误差。空白试样也应经过同样的萃取过程。

（11）基体效应的检查与补偿（见 4.3.3 节）。在相同体积的试样系列溶液中，分别加入不同量的标准溶液，定容后测量吸光度值，以加入的标准溶液浓度和相应的吸光度值制作标准加入曲线。当该曲线与标准曲线平行时，该试样溶液不存在基体干扰。直接使用标准曲线法定量也能得到准确的结果。

如果标准加入法曲线的斜率低于标准曲线的斜率，说明有基体干扰，用标准曲线法定量会使测量结果偏低。若标准加入法曲线斜率大于工作曲线则说明有基体的干扰，会使测量结果偏高。

使用标准加入法可补偿基体干扰的影响，能得到准确的测量结果；或使用溶剂萃取法除去产生干扰的基体成分；或采用 4.3.3 节中介绍的消除干扰方法。

（12）背景干扰的检查与校正（见 4.3.3 节）。

第五章　无火焰原子吸收法

5.1 概述

在 1955 年澳大利亚国立科学工学研究所 A.Walsh 提出的火焰原子吸收法的基础上，1959 年前苏联李・沃夫提出了石墨管原子吸收法，到 1968 年石墨管平台法的出现及 1970 年钽舟法的使用，使原子吸收法的应用领域得以扩展。直到 1975 年以后，无火焰原子吸收法才用于环境样品的监测分析。由于石墨炉原子吸收法比火焰原子吸收法灵敏度高 100～1 000 倍，其绝对检测限可达 10^{-10}～10^{-14}g，且只需 10～100 μl 的微少量试样，使这一技术在环境分析、毒理和病理研究、临床医学等领域发展很快。目前在我国及美国、日本等发达国家都已颁布了无火焰原子吸收的环境监测标准方法，在原子化器方面仍使用石墨管原子化器。因此，本章主要介绍石墨炉原子吸收法的相关技术问题。

1．国外已经标准化的石墨炉原子吸收方法

日本 JIS 方法以火焰法为主，从 1993 年开始公布了一批石墨炉原子吸收标准方法。而美国 EPA 方法中除了火焰原子吸收法外，在水中痕量金属元素测定时还采用了石墨炉原子吸收法（EPA—0.0014—79—20），如表 5-1 所示。

表 5-1　EPA 水质分析中石墨炉原子吸收法的适用浓度范围

单位：mg/L

元素	检出限	适用浓度范围	元素	检出限	适用浓度范围
Ag	0.000 2	0.001～0.025	Fe	0.001	0.005～0.1
Al	0.003	0.02～0.2	In	0.03	0.1～0.5
Au	0.001	0.005～0.1	Mn	0.000 2	0.001～0.03
Ba	0.002	0.01～0.2	Mo	0.001	0.003～0.06
Be	0.000 2	0.001～0.03	Ni	0.001	0.005～0.1
Cd	0.000 1	0.000 5～0.01	Os	0.02	0.05～0.5
Co	0.001	0.005～0.1	Pb	0.01	0.05～0.1
Cr	0.001	0.005～0.1	Pd	0.005	0.02～0.4
Cu	0.001	0.005～0.1	Pt	0.02	0.1～2
Re	0.2	0.5～5	Ti	0.01	0.05～0.5
Rh	0.005	0.02～0.4	Tl	0.001	0.005～0.1
Ru	0.02	0.1～2	V	0.004	0.01～0.2
Sb	0.003	0.02～0.3	Zn	0.000 05	0.000 2～0.004
Sn	0.005	0.02～0.3			

由表 5-1 可见，美国的最低定量浓度均在检出限的 4 倍以上，有的甚至是 7 倍以上，这与测定的元素有关。而我国一般为 3 倍，其实在检测限 3 倍以下的浓度很难准确定量。有的标准方法中将适用范围规定至 0～××mg/L，显然也是不合理的。我们应明确"检出限"只是定性检出，并不能准确定量。只有当某元素浓度高于定量下限时才能准确测定。

2．我国环境监测中的石墨炉原子吸收法

我国标准方法或统一方法系列中，石墨炉原子吸收法使用较少，主要在水和废水监测中有所应用（见表 5-2）。表 5-2 中所列方法亦可用于土壤、固体废物及大气颗粒物消解液中相关金属元素的测定。

表 5-2　我国在环境监测中使用的石墨炉原子吸收法

元素	测定波长/nm	检出限/（mg/L）	适用范围/（mg/L）	元素	测定波长/nm	检出限/（mg/L）	适用范围/（mg/L）
Be	234.9	0.000 4	0.001 2～4.0	Se	196.0	0.003	0.015～0.2
Cd	228.8	0.000 1	0.000 3～0.002	V	318.4	0.02	0.06～1.0
Cu	324.7	0.000 2	0.000 6～0.05	In	325.6	0.001 1	0.004～0.08
Pb	283.3	0.001	0.003～0.05	Tl	276.8	0.002 7	0.006～0.16

5.2 最佳工作条件的选择

在分析过程中，首先必须根据不同待测元素选择合适的测定条件，如空心阴极灯电流、测定波长、通带宽度、光电倍增管电压等，这些一般条件的选择请参阅第四章的第 4.2 节。这里只对石墨炉原子吸收法中必须选择的工作条件加以介绍。

1．石墨管种类的选择

一般原子吸收仪器附带有 3 种石墨管，石墨管的种类及应用列于表 5-3 中。

表 5-3　石墨管的种类及应用

种　类	应　用
普通石墨管	一般元素的测定，如 Ag、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ge、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sn、Sr、Zn 等
热解石墨管	分析易生成碳化合物的元素，如 Ba、Mo、Pd、Pt、Rh、Ti、V、W 等
石墨杯	分析低熔点元素，如 Ag、As、Bi、Cd、In、K、Ge、Te、Na、Sb、Se、Tl、Zn 等，亦可用于固体试样或悬浊液的直接测定

（1）普通石墨管：其最高温度可达 2 900℃，因此可用于分析大多数环境中的必测元素。最多可注入 50μl 样品溶液，但这样会因为溶液的大量扩散而导致重现性降低，一般应使用 10～15μl 的样品溶液。

（2）石墨杯：这种管的进样口较大，一般设计成能防止样品溶液扩散的形状，以保

证有较好的重现性。适用于手动进样和含有机物较多的样品分析（因为在干燥阶段产生的气体便于逸出），亦可用于固体样品或悬浊液的直接测定。

用石墨杯测定的灵敏度一般比普通石墨管低，特别是高熔点元素更为明显，这是由于两种管到达程序设计温度所需要的时间不同所致。石墨杯注入样品的最大体积为 30μl。如果原子吸收信号峰出现分裂或分段现象，这是由于注入的样品溶液体积过大，石墨杯中的温度梯度分布引起的，应将进样体积减小至 20μl 以下。

（3）热解石墨管：热解石墨管是将 10%甲烷和 90%氩气的混合气体，以扩散方式通过多孔石墨在高温下慢慢沉积在石墨孔隙内及其表面，形成热解涂层。在 2 300℃以上的高温，石墨表面优先被涂覆；而在 1 400℃的低温和低压下，石墨内部的孔隙优先被涂覆，直至孔隙完全被封闭为止。这种热解石墨的化学活性远远低于普通石墨，因此可以部分地抑制金属碳化物的生成。此外，由于这种管表面有均匀的高密度热解石墨，所以注入的样品溶液几乎不会渗入管壁，提高了测量精度，也会提高测定灵敏度；即使测定不生成碳化物的 Pb、Cd 等元素时，灵敏度也稍有增加。

然而，由于样品溶液不渗入热解石墨管，在干燥阶段会产生扩散，有时会出现灵敏度降低或峰形拖尾，因此在选择干燥阶段的升温条件时，应使用较低的温度和较长的时间参数，以减少试样的沸腾和扩散。

必须注意石墨管的电阻变化会导致温度的变化，在测定高熔点元素时，应选择电阻稍大的石墨管。石墨管经多次使用后，会由于高温升华或石墨与试样蒸气反应而损耗或变质，导致灵敏度改变、重现性变差，这时应更换新管。即使是同批、同类石墨管，其电阻及温度也会稍有差异，因此更换石墨管以后，应检查校正原子吸收测定的灵敏度或者制备新的校正曲线。

（4）金属碳化物涂层石墨管：在石墨管中，某些元素在高温下会与石墨结合生成碳化物。这类碳化物的沸点很高且难于解离，导致原子吸收测定的灵敏度明显下降。反之，使用这类元素进行石墨管的涂层处理，可以达到良好的效果。各种元素生成的碳化物的类型如下：

①金属碳化物：Ti、V、Mo、Nb、Ta、W、Pt、Pd、La、Zr 等；

②金属间碳化物：Mn、Co、Ni 等；

③极性碳化物：K、Na、Ca、Ba 等；

④菱形碳化物：Si 等。

常用的金属碳化物涂层处理石墨管的方法有两种：

①涂层溶液注入法。在待测样品溶液和标准溶液注入石墨管前，先将 La、W、Mo 等易生成碳化物元素的溶液（一般浓度是含涂层金属约为 5%）注入石墨管中，按一般石墨炉操作程序经过干燥、灰化和原子化阶段，使其在高温下形成金属碳化物涂层，反复进行几次则得到较厚的涂层。用 Ta 处理的研究报道较多，由于 TaC 升华点高达 3 880℃，所以适合于耐高温元素的测定，能大大提高这类元素的灵敏度，且石墨管寿命也能明显延长。涂 Ta 石墨管对 Cd、Pb 的增感效果分别为 1.46 和 1.06。

这种涂层方法简单易行，但对测定精度改善不甚明显，形成的碳化物涂层膜也不够均匀，一次只能处理一支管，效率不高。

②浸渍法。本方法适合于成批处理，也是我们推荐应用的方法。

一般用含涂层金属元素5%左右的金属盐溶液，例如：$La(NO_3)_3·6H_2O$、$ZrOCl_6$、NH_4VO_3等，也可用 Ta、Ti 等金属，经溶解后作为涂层溶液。为了改善涂层效果，有时涂层溶液中需加入3%～5%的草酸。

这里推荐的涂 La 步骤为：将5～10支普通石墨管垂直浸泡于盛有 $La(NO_3)_3$ 25 ml 的（高型）小烧杯中，将烧杯置于真空干燥器内，用真空泵减压1.5～2 h，并经常摇动干燥器以便驱赶从石墨微孔排出的小气泡，使溶液更好地渗入石墨管壁。取出晾干后在105℃烘干 2 h，再重复上述过程一次。用滤纸擦去石墨管两端析出的固体盐类（防止与石墨锥接触不良而放电烧毁石墨锥和石墨管）后，置于原子化器上，按干燥、灰化、原子化程序处理（干燥：180℃，20 s；灰化 800℃，30 s；原子化 2 700℃，5 s）2～3 次，一般可在管的内表面形成 0.1 mm 左右的片状涂层膜。

2. 载气及其流速的选择

载气是在加热过程中防止石墨管受空气氧化变质而通入的气体，此外还有以下作用：

（1）在干燥和灰化阶段通入载气，能使分子蒸气和烟雾等引起的背景吸收和共存物质的热分解产物流出石墨管。

（2）在干燥阶段通入载气可防止试样溶液冒泡并抑制试液的逸散，亦可防止蒸气逸散对石墨管两侧石英窗的污染。

（3）在原子化阶段通入载气能减少石墨管内因试样蒸气扩散而引起的对石墨管和石墨锥的污染，并能降低背景吸收的影响。

（4）适当流量的载气能部分克服石墨管本身的温度梯度导致的灵敏度下降。

（5）为了在高浓度范围进行测定，在原子化阶段通入较大流量的载气能降低灵敏度。

（6）在测定 Ba、Be、Al、V、Mo、W 等低灵敏度元素时，往往采用原子化阶段停止载气流入的方式，以达到可观的测定灵敏度。

常用的载气有氩气或氮气，氩气的扩散系数较小，在测定 Cu、Cr、Ba、Pb、Cd、Zn 等绝大多数元素时灵敏度较高，因此氩气是最常用的载气。氮气也是常用的载气之一，但使用时要特别注意。例如测定 Ba 时，高温下 N_2 和 Ba 反应生成 Ba_2N_2 造成挥发损失，比使用氩气时的灵敏度降低4～5倍。同样在 Al、Ti、V、Ga 的测定中，也不能用氮气作载气。此外，氮气和高温石墨反应生成 CN，不仅由于 CN 带的吸收（对 Cr 在 357.9 nm 有干扰）产生干扰，也会导致易生成氰化物的某些元素的测定灵敏度下降，甚至对环境造成污染。

3. 试样注入体积的选择

石墨炉原子吸收的灵敏度受原子化时间和原子蒸气在石墨管中停留时间变化的影响，而后者与试样溶液注入石墨管后的扩散情况有关，这是由于石墨管在升温时的温度分布所引起的。所以，在测定中必须尽量减少试样溶液在石墨管中的扩散，且由于石墨管的热容量比火焰小，所以应该减少进样的体积，这样可保证有较好的测定精度及灵敏度。

如果进样体积偏大，例如超过 50 μl，尤其在使用高密度的热解石墨管时，溶液在管中将会扩散到低温部分，原子吸收测定的灵敏度和进样绝对量之比会降低，因此绝对灵敏度下降。如果增加进样体积，代表原子吸收灵敏度和进样体积之间关系的曲线就不是

线性而产生弯曲，同时重现性也下降，因此一般进样溶液的体积不应超过 50 μl，以 10～20 μl 最佳，这样还能减少共存物质的绝对量，便于防止干扰及背景扣除。

由于不同体积的进样器之间存在着系统误差，所以在绘制校准曲线时，标准溶液的进样体积必须与待测样品溶液的进样体积相同，且使用同一支进样器（详见本章第 5.3 节）。

4. 石墨管升温程序的选择

升温程序包括干燥、灰化、原子化和清除 4 个阶段。其选择的是否合适，是石墨炉原子吸收分析成败的关键，因此升温程序的选择最为重要。

一般仪器都给出了每个元素测定时的升温条件，这是用纯标准溶液在没有任何共存基体情况下的条件，只能直接用于共存物质浓度很低的饮用水、地表水等的分析。但在大多数环境水样及土壤、固体废物、大气颗粒物消解液的测定中，即使是相同的待测元素，最佳升温程序也会随试样溶液的种类不同（如共存无机物和有机物的种类、待测元素存在的化学形态等）而有所不同，因此，每台仪器提供的条件只能作为参考。

在设定升温程序时应注意以下三点：

（1）避免试样的暴沸。如在石墨管内试样发生暴沸，将有可能飞溅出石墨管，导致分析精度明显降低；如果试样发生冒泡和扩散，也会使灵敏度和精度下降。可采取低温较长时间干燥，以避免暴沸和冒泡。

（2）防止待测元素在原子化前损失。灰化温度设置的较高，有利于克服基体干扰和降低背景吸收的影响，但这样待测元素容易在灰化阶段挥发损失。即使是相同的待测元素，其蒸发损失的温度也会因共存基体不同、化学形态不同而变化。

（3）应保证待测元素全部原子化。若原子化不充分，显然会使灵敏度降低，精度变差，甚至会产生记忆效应。不同元素的最佳原子化温度与元素的共存基体及存在形态有关，在使用基体改进剂时更是如此；如果原子化温度过高，检测器响应跟不上原子化信号，重现性和灵敏度也会降低，甚至会产生错误的结果。

干燥阶段

干燥的目的是为了防止注入到石墨管中的试样溶液在灰化和原子化阶段暴沸，防止渗入石墨管壁的溶液突然蒸发引起试样飞溅。对于一般水溶液，每微升在 100℃左右干燥时，需要 2～3 s 才能蒸发完全，一般 20 μl 试液 100℃干燥需 20～30 s，如果使用温度超过 130℃可适当缩短干燥时间。多年的实际经验表明，以低温长时间干燥效果较好。

石墨炉原子吸收的测定精度与试样溶液注入石墨管的位置和试样溶液在石墨管中扩散面的重现性有关。有机溶剂的扩散面积比水溶液更大，因此测定 MIBK 等有机溶剂萃取相中的元素时，应在 50～60℃的低温下注入试样，以防止其扩散。

一般仪器均有阶梯升温（Step）和斜坡升温（Ramp）两种程序供选择使用。其中 Step 是在给定时间中保持恒定温度，Ramp 则是以一定的速率升温，也可将 Step 和 Ramp 结合使用。一般使用 Ramp 方式能防止由于暴沸和冒泡而产生的样品飞溅和扩散。但采用 Ramp 升温时应注意，如果干燥阶段的终止温度正好是溶剂的气化点，加热程序转移到灰化阶段时，试样可能并未充分干燥，因此设定的干燥阶段终止温度应高于溶剂汽化温度的 20%～30%，而干燥阶段的起始温度则应低于溶剂汽化温度的 20%～30%。以分析水溶液

为例，通常设定起始温度 80℃左右，而终止温度 120℃左右。使用 Step 方式时，设定温度应该稍低于溶剂的汽化温度（分析水溶液时为 90～95℃），但是石墨管的实际温度和设定温度之间会由于各个石墨管电阻的不同而产生微小差异。这种差异对温度较高的灰化和原子化阶段不会产生明显影响，但对低温的干燥阶段应该注意，因为石墨管类型的不同会使试样产生暴沸或干燥不充分。这种干燥不充分还与原子化器冷却水的温度及试样溶液渗入石墨管的情况有关。最佳干燥时间随试样体积而变化（每微升试样 2～3 s）。对于体积 10 μl 的样品，30 s 是标准干燥时间。对于含大量共存物质的试样，干燥时间应该适当延长（大约 60 s）。

试样在石墨管中的干燥情况可通过在石墨管窗口放置小镜进行观察。冒泡现象也可从模拟信号识别，因冒泡会产生较宽的峰。冒泡使试样在石墨管中扩散到较宽的区域，原子吸收峰成阶梯形，这可以归结为石墨管温度分布引起分段蒸发（石墨管各部分设定温度所需的时间不同）的缘故。正确设定干燥温度和时间能在一定程度上抑制冒泡现象。

灰化阶段

灰化的作用是使试样中共存有机物和低沸点无机物挥发，以减少原子化阶段共存物质和背景吸收的干扰。灰化阶段应注意以下几点：

（1）应使用尽可能高的灰化温度，以蒸发共存物质、降低背景吸收。较高的灰化温度能减少干扰并提高原子吸收灵敏度。

（2）除 Zn、Cd、As、Sb、Bi、Ag 等低熔点元素外，灰化温度低于 500～600℃时，一般不会引起待测元素的损失。但当设定高灰化温度来增加灰化效果时，待测元素也会蒸发。因此应该缩短灰化时间以防止测定元素蒸发和升华损失。同时必须注意待测元素的蒸发温度会随共存基体成分及化学形态不同而改变，且与使用的酸介质有关。

（3）灰化时间与试样体积成正比，一般注入试样体积为 10 μl 时，大约需要 20 s 灰化时间，如果灰化时间过长，也会降低易挥发元素的灵敏度。

（4）即使测定饮用水等不存在其他基体物质的试样时，也必须进行灰化。因为灰化能有效地减少水样酸化时（如氯化物等）所用的无机酸蒸气产生的背景吸收。

（5）当背景吸收主要是由有机物质的烟雾引起时，应适当提高灰化温度或尽可能地稀释试样溶液。此外，加入过氧化氢或硝酸等氧化剂使有机物质在灰化阶段转化成 CO_2，亦可降低背景吸收。此外分析 As、Sb、Bi、Te、Se 时加入 NH_4NO_3 等，都是基体改进技术，对于克服基体干扰，使待测元素不至于在较高灰化温度下损失是行之有效的。有关基体改进剂详见本章第 5.4 节。

（6）原子吸收的灵敏度也会随灰化温度改变而明显变化，这主要取决于待测元素和共存物质的性质。正确的灰化温度应能得到较高的测定灵敏度和测量精度。

灰化条件是升温程序中最为重要的。一般仪器在灰化阶段也有 Step 和 Ramp 两程序可供选择。如果试样在干燥阶段能够充分干燥，一般可选用 Step 方式。但对于黏度较大的试样，或者共存基体复杂的污水试样及土壤、固体废物消解液等，由于暴沸、冒泡及其他不正常现象的发生，使试样没能充分干燥就转入灰化阶段，此时应选用 Ramp 方式。在使用 Ramp 方式时，直到原子化阶段开始，石墨管才被加热到预先设定的灰化终止温度，因此，比 Step 方式的灰化效果稍差。

灰化时间与注入石墨管的试样体积有关，一般 10 μl 水样需要 20～30 s 灰化时间。

原子化阶段

分析结果的可靠与否直接与在原子化阶段待测元素是否完全原子化有关，所以设定原子化条件时，应保证待测元素全部原子化，同时还应监视背景吸收值的强度，以确认是否在仪器的可校正范围内（氘灯法校正背景能力是 1.0；塞曼法是 1.5；S-H 法为 1.8）。在设定原子化条件时应注意：

（1）较高的原子化温度往往会使原子吸收信号的轮廓变锐，并使峰值增高，从而提高测定灵敏度。灵敏度的提高幅度会因元素不同而异。

（2）在分析 Pb、Cd、Ag、Cu 等低熔点元素时，若原子化温度过高，则会加速原子化的速度。缩短了原子蒸气在石墨管中的停留时间，而仪器测量系统往往跟不上信号的急剧变化而导致测定精度的下降，以及影响校正曲线的线性。

（3）在测定 V、Cr、Mo、W、Al 等高熔点元素时，原子化温度过低会造成原子化不完全，降低原子吸收测定的灵敏度和精度，产生记忆效应。

（4）在分析的测量波长大于 400 nm 范围的元素，如 Ca、Sr、K、Na、Li 等时，过高的原子化温度会造成石墨管蒸发辐射，并使石墨管碳粒飞溅而导致基线漂移。应选择较低的原子化温度，同时增加空心阴极灯电流，并选用窄的通带宽度以减少上述影响。

（5）在原子化时间内，吸收信号应能回到基线，如果原子化时间太短，没有完全蒸发的待测元素会残存于石墨管中而产生记忆效应，影响以后的测定，并使测量精度降低。

（6）如果在原子化阶段原子吸收信号回到了基线，而在清除阶段又出现了较高的原子吸收峰，这主要是石墨锥污染造成的，应更换石墨锥或将石墨锥清洗后再测定。

一般原子吸收峰的高低不依赖于原子化时间，但如果原子化时间太短，在原子吸收信号回到基线之前加热程序就转入了清除阶段，也会产生记忆效应。选择的原子化时间必须能保证使原子吸收信号回到基线，一般为 5～10 s。

原子化阶段和干燥、灰化一样，可使用 Step 或 Ramp 两种方式之一。究竟用哪种方式合适，主要决定于背景吸收的大小。通常多使用 Step 方式，但在原子化阶段，背景吸收超过了仪器的校正范围，或者有下述原因之一时，则应选用 Ramp 方式。

（1）待测元素和共存物质的蒸发温度差小于 50℃；

（2）共存物质的蒸发温度比待测元素的蒸发温度更高；

（3）在原子化阶段，当共存物质完全蒸发时，待测元素也部分蒸发。

用 Ramp 方式原子化，可以分离共存物质的蒸发和待测元素的蒸发。通过降低 Ramp 方式的升温斜率，可使这种分离效果增强。此外，降低共存物质的蒸发速度也能有效地降低背景吸收的影响，使测定结果更加准确。

清除阶段

在原子化阶段结束后，被热分解和蒸发试样的残存或凝集物会粘于石墨管的两端和石墨锥的内壁。如在这种条件下开始下一次分析，分析精度将会由于污染而下降。在清除阶段，石墨管的加热温度一般比原子化阶段更高，以清除每次测量完成后的残存物质。清除温度根据原子化的温度设定，一般比原子化温度高 100～200℃。清除时间应根据污

染的程度选用 3～5 s。

当载气在干燥和灰化阶段流通，而在原子化阶段停止后，在清除阶段再一次使载气流过以增强清除效果，防止蒸发的物质再次残留。

5. 进样方式的选择

一般石墨炉吸收都有自动进样和手工进样两种方式。作为一个熟练的技术人员手工进样的精度和效果一般比自动进样效果好，且可边测定边观察试液在锥形滴头尖端的滞留情况，便于判断测量的效果。但当测定大量试样时可选用自动进样方式。

在使用自动进样器时，应注意调整进样位置，并且增加平行双样的数量和空白、标准校正溶液的数量。

有时使用自动进样器方式连续出现很低的原子吸收信号，或者只有空白吸光度值，此时应检查自动进样器的进样管及进样位置，有时调节不合适时试样溶液不能滴入石墨管中。

6. 测量方式的选择

市售的原子吸收分光光度计都有峰高和峰面积两种信号测量方式。峰面积积分测量的精密度较好，且线性范围较宽，检出限也较低。如图 5-1 所示，用 Zn 的标准溶液峰面积积分和峰高测量的相对标准偏差分别是 1%～3%和 1.5%～6%。

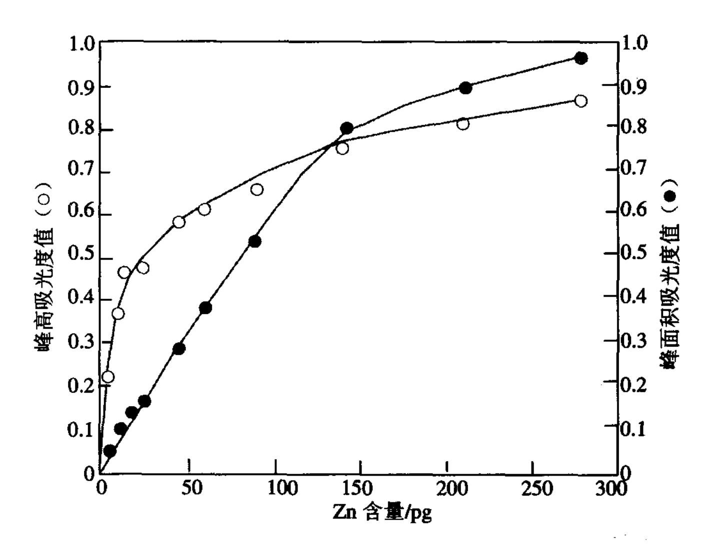


图 5-1 峰高和峰面积积分测量的比较

但在试样基体复杂且尚未采取消除基体干扰的措施时，用峰面积测量会产生较大误差。用峰高测量不仅可以观察到试样基体的影响，还可从原子吸收信号峰的尖锐程度、有无拖尾峰出现、与干扰峰是否能完全分离等判断升温程序选择的是否合适，以及消除基体干扰的方法是否有效等。而峰面积测量即使峰不尖锐、有拖尾，甚至信号峰与干扰峰重叠而没有完全分离时，也往往作为信号测量，这样则会给测量结果带来较大误差。

两种测量方式的选择原则是：

（1）当试样基体简单，且确认无干扰物质存在时可使用峰面积测量。

（2）采用了成熟的消除干扰的方法，且确认其有效；测定元素是本人常测成分，对升温程序选择的合适性有把握时可使用峰面积测量。

（3）当不属于（1）、（2）的情况下应选用峰高测量。

（4）在测量中必须监视背景吸收的大小及校正效果，当背景吸收值超过 0.8 时，必须使用峰高测量。

5.3 石墨炉原子吸收法的干扰及消除方法

5.3.1 化学干扰及消除

1．碳化物的形成及避免

石墨管是炭质材料，且普通石墨管与热解涂层管不同，其内表面的炭是活性的。测定元素与石墨管内壁的炭生成碳化物，当该元素的碳化物解离能大时，则在高温下难以原子化，即不能生成原子吸收可以测量的自由原子蒸气，使测定灵敏度很低。

$$M_xO_y+（y+z）C \rightleftharpoons M_xC_z+yCO$$

碳化物解离能大的元素有 W、Mo、V、Ta、Nb、Hf、Zr、Ti、Y、Si、B、Ba、Th、U 及 La、Ce 等稀土元素。尽管 Ca、Sr 等碱土金属及 Fe、Mn、Cr 等也容易生成碳化物，但其容易解离，因此用普通石墨管仍能测定这些元素，而 W、Ta、Nb、Zr、Hf 用普通石墨管是不能测定的。

克服这类干扰的方法有：使用热解石墨管、金属舟或将石墨管进行碳化物涂层处理。

（1）热解石墨管。热解石墨管在我国已有批量生产，可购买成品使用，但不同厂家的产品质量差别较大。亦可自行热解处理。以 90%氩气和 10%甲烷的混合气缓缓通入加热的石墨管，以 1 500～2 000℃加热，这样在石墨管内壁将会形成一层无活性的热解石墨。这样处理的石墨管使用寿命增加且测量精度提高，对有些元素测定的灵敏度提高，但 Cd、Sn 的灵敏度降低（见表 5-4）。

表 5-4　热解石墨管的灵敏度

元素	普通石墨管/g	热解石墨管/g	灵敏度比
Cd	$4×10^{-13}$	$5.6×10^{-13}$	0.7
Zn	$3×10^{-13}$	$2.9×10^{-13}$	1.0
Cu	$2.1×10^{-11}$	$8.8×10^{-12}$	2.4
Al	$1.9×10^{-11}$	$1.7×10^{-11}$	1.1
Sn	$3.3×10^{-11}$	$8.5×10^{-11}$	0.4
Mo	$8.8×10^{-11}$	$1.1×10^{-11}$	8
V	$4.0×10^{-10}$	$5.0×10^{-11}$	8

有些技术人员在监测分析时不管测定什么元素，首先选用热解石墨管，这不仅造成资源浪费，往往还达不到预期的分析效果。应根据测定元素选择合适的石墨管种类，如测定 Mo、Ti、V、Ca、Sr 及稀土元素时可使用热解石墨管，而测定 Cd、Zn、Sn、Al 等元素时使用普通管即可。

（2）金属舟的使用。从熔点和沸点高、容易加工等方面考虑，钽、钨、钼舟使用较多。钼与钽、钨相比，熔点较低且蒸气压也较大，在测定 Cd、Pb 等低温元素时常被选用。钽片较软且容易加工成不同形状，在金属舟方面使用最多，但其使用寿命比钨舟短得多。钨的熔点最高，蒸气压也小，但加工比较困难，也是最常用的金属舟材料。

金属舟制作方法比较简单，可做成平台形，如石墨平台大小，亦可比石墨平台窄些，放在石墨管内正对进样孔的下端；亦可做成带凹槽（便于盛测定试液）形或卷形，但卷形比较难以制作。无论舟或卷都不能将金属片表面划出擦痕或有凹凸不平处。必须注意当放置在石墨管内时不能丝毫遮挡空心阴极灯的光束。

前述 3 种制舟的金属材料与石墨的特性见表 5-5。

表 5-5　金属与石墨材质的特性

项　目	金属			石墨		
	W	Mo	Ta	人造石墨	玻璃石墨（3 000℃）处理	热解石墨
原子量	183.9	95.95	180.95	12.0	12.0	—
密度/（g/cm^3）	18～19	9.7～10	16.6	1.5～2.0	1.3～1.5	2.2
熔点/℃	3 410	2 630	2 996	>3 500	>3 500	>3 800
沸点/℃	5 900	4 800	5 300	3 700～4 300	4 200	4 200
线膨胀系数/（×10^{-6}/℃）	7.26（2 030℃）	6.2（700℃）	8.0（1 500℃）	0.7～4.5	2～3	28
导热系数/[J/（cm·s·℃）]	1.063（1 500℃）	0.732（1 500℃）	0.728（1 430℃）	1.05～1.7	0.17～0.25	1.51
蒸气压/Pa	8.7×10^{-3}（2 750℃）	1.3（2 533℃）	0.13（2 820℃）	0.13（3 000℃）	0.13（3 000℃）	—
电阻率/（μΩ/cm）	5.5	4.8	12.4	700～1 200	—	5 000

（3）金属碳化物处理。一般金属碳化物涂层石墨管使用含约 5%草酸和含 Ta、W、La、Zr 等 5%～6%的溶液浸渍石墨管。具体操作见本章第 5.2 节。这里主要介绍涂层处理的效果。

由表 5-6 可知金属碳化物处理管在测定易生成碳化物，从而难以原子化的元素，如 Si、Ca、Sr、Ba、Y 及 Eu 等稀土元素时灵敏度有所提高，且对于 Sn、Ge 的灵敏度提高较大。除 Si 和 Ge 以外，用金属舟或钽管法也有同样的增感效果，但容易形成金属合金的 Co、Pt、Rh 及硒金属舟和碳化物涂层管反而灵敏度降低。

表 5-6　普通石墨管与涂层处理管及金属舟的灵敏度比较

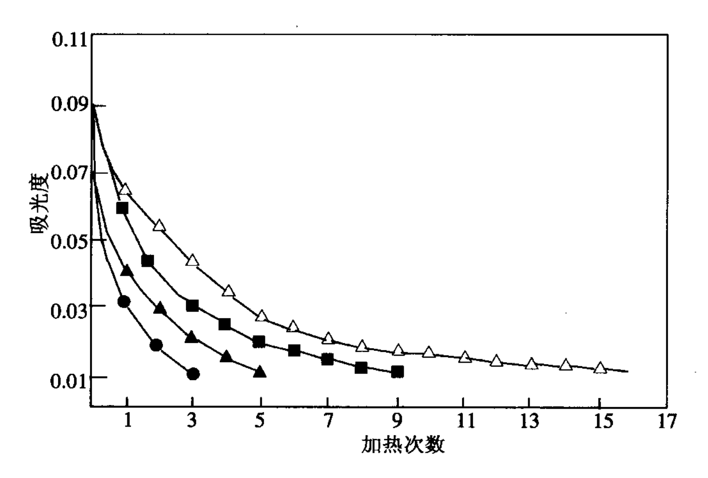
测定元素	普通石墨管/g	相对灵敏度	萃取处理	TaC	WC	LaC	钽管	钨	钽舟
Cu	3×10^{-10}	1	0.93	1.0	1.0		10	1.5	2.0
Cd	3×10^{-13}	1	1.3	1.5	1.4		4.3	1.6	1.6
Pb	1×10^{-11}	1	1.2	1.4	1.1		3.3	1.7	1.7
Cr	2×10^{-11}	1	1.1	1.0	1.1			1.4	1.4
Co	4×10^{-11}	1	0.75	0.75	0.75				0.15
Si	5×10^{-11}	1	1.03	1.85	2.23	1.8		0.04	0.4
Ge	9×10^{-11}	1	1.5	14	15	10	6.7		14
Sn	2×10^{-10}	1	1.5	3.7	3.3			4.0	4.0
Se	3×10^{-11}	1	1.0	0.5	0.47	0.59	0.05	0.4	0.35
Pt	6×10^{-11}	1	1.1	0.48	0.33		0.01	0.01	0.01
Rh	1×10^{-10}	1	1.0	0.5	0.5				0.4
Ca	1×10^{-10}	1	1.0	1.9	2.2				43
Sr	4×10^{-11}	1	1.1	2.3	2.5	2.0			26
Eu	3×10^{-11}	1	1.0	1.5	1.5		5.0	3.1	3.0

如果将热解石墨管进行碳化物涂层处理或在管内嵌入金属箔，有的元素灵敏度也会提高。普通石墨管测定钇十分困难，热解管测钇的灵敏度只为 1.8×10^{-9}g。用钽等金属碳化物涂层处理两次，灵敏度是热解管的 1.9～2.3 倍。

钇是易生成碳化物的元素，且在原子化温度下碳化钇很难生成钇的基态原子，仅用碳化物涂层处理石墨管测定，灵敏度提高幅度较小，而用钽或钨箔衬入石墨管内壁灵敏度提高达 4.5～6.4 倍，见表 5-7。这是由于热解管或碳化涂层管内壁碳化钇原子化后仍有碳化钇残留在管内，即碳化钇产生了记忆效应，这种记忆效应即使石墨管内衬入金属箔也必须用高温清除程序加热 3～5 次才能除去（见图 5-2）。而用热解石墨管加热 15 次以上，也达不到内衬钽箔或钨箔的效果，这样将给测定结果带来较大误差。

表 5-7　各种处理管对钇的测定灵敏度

处理管	绝对灵敏度/g	增感倍数
热解石墨管（PCGT）	1.8×10^{-9}	—
PCGT 用 TaC 处理 1 次	1.3×10^{-9}	1.4
PCGT 用 TaC 处理 2 次	9.5×10^{-10}	1.9
PCGT 用 LaC 处理 2 次	8.8×10^{-10}	2.1
PCGT 用 ZrC 处理 2 次	7.9×10^{-10}	2.3
PCGT 内衬钽箔	4×10^{-10}	4.5
PCGT 内衬钨箔	2.8×10^{-10}	6.4



△热解管（PCGT） ■PCGT 用 TaC 处理 2 次 ▲PCGT 内衬钽箔 ●PCGT 内衬钨箔

图 5-2 钇的记忆效应及消除情况

2. 氮化物的生成

一般石墨炉原子吸收法使用氩气为保护气体，不会在炉内生成氮化物，但当石墨管内残存着氮气或以氮气为保护气体时，或当测定的溶液释放出氮气时，在高温下 Al、Ba、Ti、V、Ga 等会生成易于挥发的氮化物（AlN 在 200℃升华，GaN 易升华，TiN 沸点是 295℃，VN 在 2 050℃分解，Ba_3N_2 在 1 000℃即蒸发损失），从而使测定结果偏低。此外，CN 在 190～230 nm 范围有强烈的吸收，对于在此波长范围测定的元素会产生难以校正的背景吸收。

3. 氧化物的生成及避免

在石墨炉原子吸收测定中，灰化是除去基体干扰的重要升温程序，一般测定元素在这一阶段形成氧化物，再经过还原或热解离产生基态原子，但当某种元素的氧化物的解离能较大（如大于 502.4 kJ/mol）或蒸发能较低时，在原子化阶段生成的基态原子较少，使测定灵敏度大大降低。

$$M_xO_y（固）\rightarrow MO（固）\rightarrow MO（气）\cdots\cdots\rightarrow M（气）+O（气）$$

在由 MO（气）热分解生成基态原子 M（气）的过程中，如果 M—O 的解离能较大则难以生成 M（气），这类元素测定灵敏度较低，如表 5-8 所示。

表 5-8 一些元素氧化物的解离能和灵敏度

元素	M—O 解离能/（kJ/mol）	使用的原子化器	灵敏度/g
V	615.5	PP	4×10^{-11}
Mo	485.7	PP	1×10^{-11}
Sc	669.9	P	4×10^{-11}
Y	699.2	Ta-b	4×10^{-10}
La	778.7	P	1×10^{-9}

元素	M—O 解离能/（kJ/mol）	使用的原子化器	灵敏度/g
Pr	715.9	P	4×10^{-9}
Nd	690.8	P	1×10^{-9}
Sm	590.3	Ta-b	8×10^{-11}
Eu	556.8	Ta-b	1×10^{-10}
Gd	619.6	P	4×10^{-9}
Tb	711.8	P	5×10^{-9}
Dy	623.8	Ta-b	1×10^{-10}
Ho	632.3	P	1×10^{-10}
Er	632.3	TaC，P，Ta-b	5×10^{-10}
Tm	577.8	P	1×10^{-10}
Yb	510.8	P	5×10^{-12}
Lu	510.8	P	4×10^{-9}
U	749.4	Ta-b	1×10^{-9}

注：P——热解石墨管；PP——热解石墨平台；Ta-b——钽舟；TaC——碳化钽涂层管。

这些元素氧化物的解离能比 Mn-O（401.9kJ/mol）、Pb-O（376.8kJ/mol）、Cr-O（101kJ/mol）大得多，即使用热解石墨管、碳化物涂层管或金属舟测定的灵敏度也难以与其他元素相比。

Ga、In、Al、As、Se 等不但其 M—O 解离能较大，而且蒸发热也较低，这些元素的氧化物即使在高温仍没有解离出基态原子则从原子化器中挥发损失，其原子化效率都小于 10%。为了防止 As、Se 氧化物的挥发，一般加入 Ni、Cu、La、Pt、Pd 等作为基体改进剂，使 As、Se 生成金属间化合物，消除氧化物形成的影响。这样不仅可改善测量精度，也使灵敏度大大提高。

4. 卤化物的干扰及消除

当测定试样中含有卤族元素时，在干燥、灰化阶段除有些元素易生成氧化物外，还有些元素易生成卤化物，在高温下元素或其氧化物与卤化物共存时，也会生成卤素化合物，而有些元素的卤化物容易挥发或升华。如在 HCl 介质中测定 Cu 时，$CuCl_2$ 在 1 400℃ 以上就会蒸发损失，且当 Cu 与 NaCl 共存时 Cu 的吸收将减少 64%，Cu 与 NaCl 和 HCl 共存时吸收强度减少 73%，如表 5-9 所示。

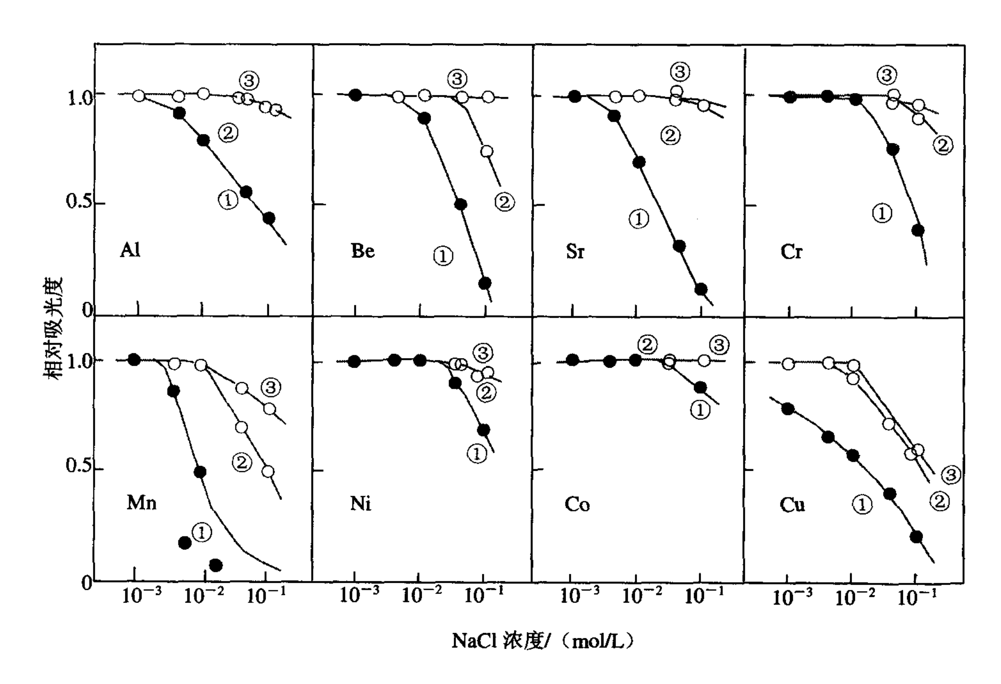
表 5-9　在 Cu、Sn 测定中酸和盐的干扰（进样 20 μl）　　单位：%

酸和盐	吸收强度	酸和盐	吸收强度
Cu（1μg/ml）	100	Sn（0.12μg/ml）	100
＋NaCl（3mg/ml）	36	＋1.2 mol/L HCl	67
＋NaCl＋1mol/L HCl	27	＋0.008 mol/L H_2SO_4	47
＋NaCl＋1mol/L HNO_3	74	+100μg/ml NaCl	72
＋NaCl＋1mol/L H_2SO_4	70	+100μg/ml $CaCl_2$	75
＋NaCl＋1mol/L H_3PO_4	79	+100μg/ml $FeCl_3$	52
＋NaCl＋Na_2O_2	100	+$FeCl_3$＋5%抗坏血酸	100

由表 5-9 可见，在测定 Cu 时加入 HNO_3 或 H_2SO_4 等氧化性酸可部分抑制 NaCl 的干扰，加入强氧化剂 Na_2O_2 可完全消除 NaCl 的干扰。在测 Sn 时也发现了卤化物的干扰，加入抗坏血酸可以消除。同样在测定 Al、Be、Sr、Mn、Pb、Tl、Sn、Ga、In 时，如果有 NaCl、$MgCl_2$、$FeCl_3$、$CaCl_2$ 共存，也会使测定灵敏度降低，且这些共存成分往往难以与测定元素分离。为了达到良好的测量结果，应使用标准加入法定量，或将共存成分分离后再测定。

同样，当 HCl 浓度高于 0.1mol/L 时，对于 Cr、Ni、Co、Fe、Cd、V、Mo 的测定也有干扰。在测定 HCl 有干扰的这类元素时，在消解试样或配制标准系列时应避免使用 HCl，或者采用加入抗坏血酸或 EDTA 等除去卤化物的干扰。如加入抗坏血酸达到 5%，或加入 EDTA 时，可除去 NaCl、$CaCl_2$ 等卤化物对 Sn、Pb、Mn、Mo、V、Cd 的干扰。

NaCl 对 Al、Be、Sr、Cr、Mn、Ni、Co 及 Cu 的干扰及加入 EDTA 消除干扰的效果如图 5-3 所示。



各测定元素的浓度（μg/ml）：Al，2.5；Be，0.02；Sr，0.2；Cr，0.1；Mn，0.2；Ni，2.0；Co，10.0；Cu，0.13

① 0.1mol/L NaCl；② 加入 0.04mol/L Na_2EDTA；③ 加入 0.04mol/L $(NH_4)_2EDTA$

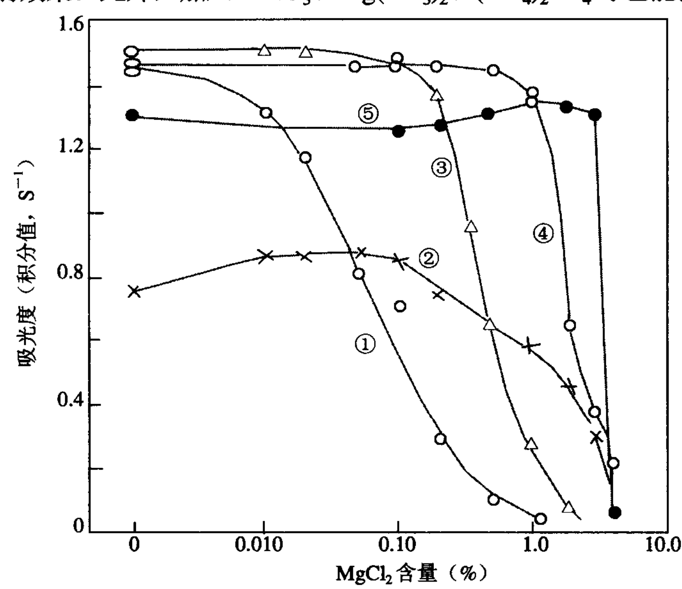
图 5-3　NaCl 的干扰及加入 EDTA 消除干扰的效果

由图 5-3 可知，NaCl 对这 8 个元素测定的干扰加入 EDTA 可完全消除。当 NaCl 浓度小于 0.01 mol/L 时，只加入 EDTA 便可除去对 Mn、Cu 的干扰，随着添加 EDTA 浓度的增加，还可除去较高浓度 NaCl 的干扰。而 Ga 在与氯化物共存时不仅能生成易挥发的氯化物，也容易生成低沸点的氧化物，因此 HCl 和 HNO_3 都对 Ga 的测定产生干扰，而加入 EDTA 可消除 HCl、HNO_3 对 Ga 的干扰，但与 NaCl、KCl 共存时只加入 EDTA 则不能消除干扰，还应加入 NH_4NO_3：

$$NaCl + NH_4NO_3 \rightarrow NaNO_3 + NH_4Cl$$

生成的 NH_4Cl 在 340℃即挥发，$NaNO_3$ 在约 400℃即分解，从而在原子化阶段不会产生干扰。此外，加入 NH_4Ac、$(NH_4)_2SO_4$、$(NH_4)_3PO_4$ 等也是常用来消除氯化物干扰的方法，但 SO_4^{2-}、PO_4^{3-}在 190～330 nm 范围内常有分子吸收的影响。建议以 NH_4NO_3 和 NH_4Ac 为消除氯化物干扰的首选试剂。

当超过 0.005 mol/L 的 $MgCl_2$ 与 Pb 共存时，Pb 会以 $PbCl_2$ 形式蒸发而损失，导致测定结果偏低（如图 5-4 所示）。一般也是加入 NH_4NO_3 消除 $MgCl_2$ 对 Pb 的干扰，在试液中加入草酸也能达到同样的效果。此外，加入 $LiNO_3$、$Mg(NO_3)_2$、$(NH_4)_2SO_4$ 等也能抑制这类干扰。



① $Pb+MgCl_2$；② 加入 $2\%H_3PO_4$；③ 加入 5%蔗糖；④ 加入 5% NH_4NO_3；⑤ 加入 5%草酸

图 5-4 $MgCl_2$ 对 Pb 的干扰及消除的方法

前述氯化物的干扰在使用普通石墨管原子化器时比较明显。若使用平台石墨管则这类干扰会减少，若使用热解石墨管或碳化物涂层石墨管，随着测量次数的增加其涂层表面会发生变化，这类干扰会逐渐严重，在监测分析时应十分注意。

5.3.2 光谱干扰

有人认为既然原子吸收使用空心阴极灯作光源，且其发射出的是特征波长的锐线光谱，那么原子吸收测量中不应存在光谱干扰。其实在原子吸收法，尤其是石墨炉法中光谱干扰还比较严重，例如：其他共存元素邻近线的干扰、光谱线重叠的干扰、连续分子光谱的干扰等，除了必须使用背景校正装置外，还应在分析方法方面下工夫，否则难以达到良好的测定效果。

1. 线状光谱干扰

当某元素的测量谱线附近（一般相差 0.2 nm 左右）有其他共存元素的谱线存在，且该共存元素达到一定量（见表 5-10）时则会产生线状光谱的干扰。Pb 的测量波长

216.999 nm 附近有 Sb 217.023 nm 线，二者仅差 0.024 nm，而 Sb 含量小于 Pb 含量 50 倍时这种干扰可以忽略，只有超过 100 倍时才会产生明显干扰，当 Sb 含量达到 Pb 含量的 600 倍时其吸光度值甚至超过了 Pb 的吸收度。

表 5-10　Sb 对 Pb 测定的线状光谱干扰（进样 20 μl）

元素	测量波长/nm	浓度/（μg/ml）	吸光度
Pb	216.999	0.05	0.22
Sb	217.023	5.0	0.04
		10.0	0.08
		30.0	0.24

表 5-11 中列出了常见元素之间的谱线干扰，当测定这些元素时甚至使用小的光谱通带宽度也难以消除这类干扰，当共存元素达到一定浓度时，还往往出现错误的测量结果，在火焰和石墨炉原子吸收测定中，吸收谱线的宽度与从光源发射的特征谱线相比较其半宽度约宽 0.001～0.007 nm，测定线与共存元素的邻近线越靠近，这种干扰越严重。

表 5-11　谱线重叠的干扰

测定元素	测定元素波长/nm	共存元素	共存原素波长/nm	波长差/nm
Al	396.154	Fe	396.114	0.039
Ag	338.289	Fe	338.241	0.048
Bi	206.170	I	206.163	0.007
Ca	422.673	Ga	422.657	0.016
Co	241.162	Pb	241.173	0.011
Co	253.649	Hg	253.652	0.003
Cd	228.802	As	228.812	0.010
Cr	359.349	Hg	359.348	0.001
Cu	217.894	Sb	217.919	0.025
Cu	324.754	Fe	324.728	0.026
Cu	327.396	Fe	327.753	0.049
Cu	324.753	Eu	324.753	0.001
Ga	403.298	Mn	403.307	0.009
Ga	287.424	Fe	287.417	0.007
Li	323.261	Sb	323.252	0.009
Mg	285.213	Fe	285.213	＜0.001
Mg	285.213	Mo	285.213	＜0.001
Mn	279.482	Fe	279.470	0.012
Ni	352.454	Fe	352.424	0.030
Ni	231.095	Sb	231.147	0.052
In	252.137	Co	252.136	0.001
Pb	216.999	Sb	217.023	0.024
Pd	247.643	Pb	247.638	0.005
Pr	492.459	Nd	492.453	0.006
Pt	271.904	Fe	271.903	0.001
Sb	217.590	Pb	217.558	0.031
Sr	460.733	Fe	460.765	0.032
V	250.690	Si	250.690	＜0.001
V	308.211	Al	308.215	0.004
Zn	213.856	Fe	213.859	0.003

消除这类干扰的方法如下：

（1）如果测定元素存在浓度较高，可适当稀释试样，使产生谱线干扰的元素浓度低于干扰量级。

（2）当共存元素浓度变化幅度不大时，可使用标准加入法。

（3）将待测元素与共存元素分离，如 Fe 对 Al、Mn、Ni 等产生干扰，可在强 HCl 介质中用 MIBK 将 Fe 的离子缔合物分离除去。又如 Pb 和 Sb 的相互干扰，可在酸性介质中用 $NaBH_4$ 还原使 Sb 以 SbH_3 形式逸出，或者在 HCl 介质中用 KI-MIBK 萃取分离 Pb。

2．连续吸收光谱和光散射的干扰

在石墨炉原子吸收法中，当进行灰化和原子化的加热程序时，试样溶液中的酸类和盐类会蒸发产生分子吸收，如果升温程序选择不当，盐类粒子蒸发还会产生光散射。此外，石墨管最佳使用次数与石墨的材质、加工水平及使用温度密切相关，一般石墨管使用超过 30 次，其内表面会劣化，甚至飞散出石墨粉末也发生光散射。一般石墨管原子化温度不可超过 2 900℃，如果温度过高将观测到背景吸收明显增强，这也是光散射的影响。光散射的影响一般在波长小于 230 nm 范围更为严重。因此，我们一直推荐测定 Pb 时不使用 217.0 nm 最灵敏线，而使用 283.3 nm 次灵敏线，这样虽然会使测量灵敏度降低，但能有效克服光散射的干扰，使测定数据更加准确可靠。

分子吸收光谱都是以连续光谱出现，在灰化、原子化阶段某些易发挥且热稳定的化合物以分子形式被氩气吸出石墨管，而有少量会仍存在于石墨管中，产生分子吸收，如果这种分子吸收信号大于仪器的背景校正能力，将会给测量结果带来较大误差。在石墨炉法中观察到的分子吸收干扰多为 NaCl、KCl 等卤族化合物和以 H_2SO_4、HNO_3 或 H_3PO_4 为介质时产生的相应氧化物，以及 Al、In 等氧化物产生的吸收。这点与火焰法中观察到的火焰气体及燃烧产物不同。

在原子吸收测定方法中，我们不主张使用 H_2SO_4 或 H_3PO_4 处理试样，而有的行业标准方法中仍使用 H_2SO_4，应该修正。H_2SO_4、H_3PO_4 及其盐类产生的分子吸收光谱如图 5-5 所示。H_2SO_4 及其盐类观测到的分子吸收主要为 SO_2，而 H_3PO_4 及其盐类的分子吸收主要为磷的氧化物，HNO_3 也会产生 NO、NO_2 的分子吸收影响。

图 5-6 是 LiCl、KCl、NaCl 和 $CaCl_2$ 的分子吸收光谱，可见在 200～250 nm 范围氯化物的分子吸收干扰十分严重。

此外，在石墨炉原子吸收法中还在 260～274 nm 范围观测到苯、甲苯和二甲苯的分子吸收光谱，且甲苯在 266～269 nm 范围有强烈吸收（加热至 800℃），甲苯即使加热到 2 500℃，267 nm 的强烈吸收峰也十分明显，其对 Pt 265.9 nm 线、Fe 271.8 nm 和 272.0 nm 线有干扰。石墨炉原子吸收中常见的分子吸收情况见表 5-12。

消除这类分子吸收光谱和光散射干扰的方法是：

（1）卤化物的干扰加入 NH_4NO_3 等作基体改进剂（见化学干扰的消除方法）。

（2）在测定不同元素时，选用合适的酸介质。

（3）发现石墨管测量精度变差，应及时更换，并避免使用 2 900℃以上的高温原子化。

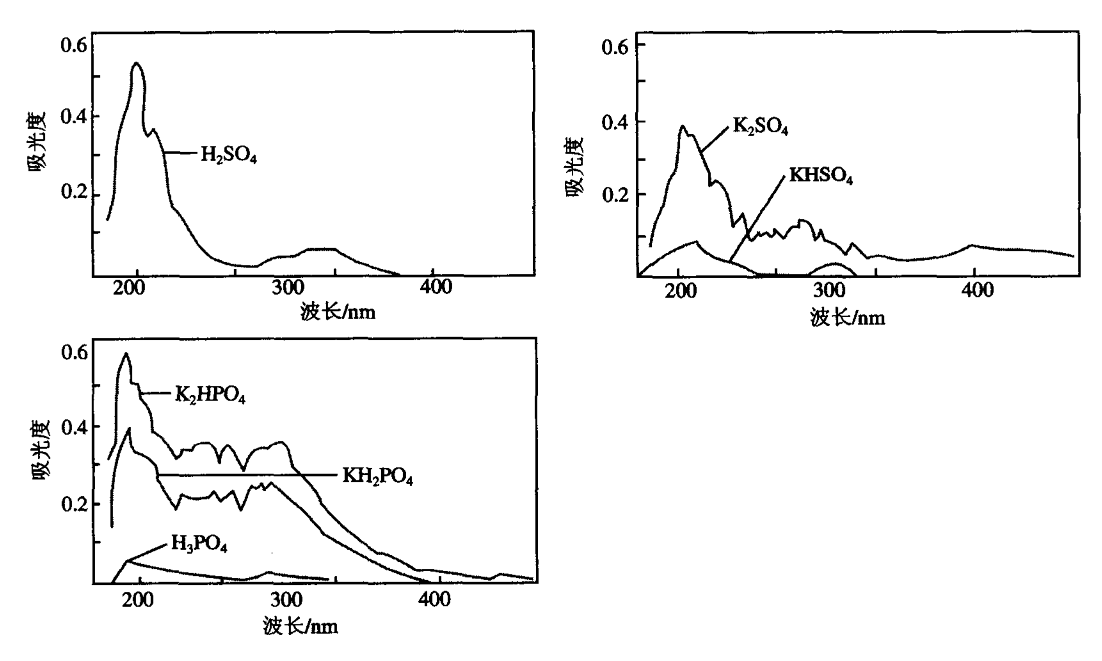
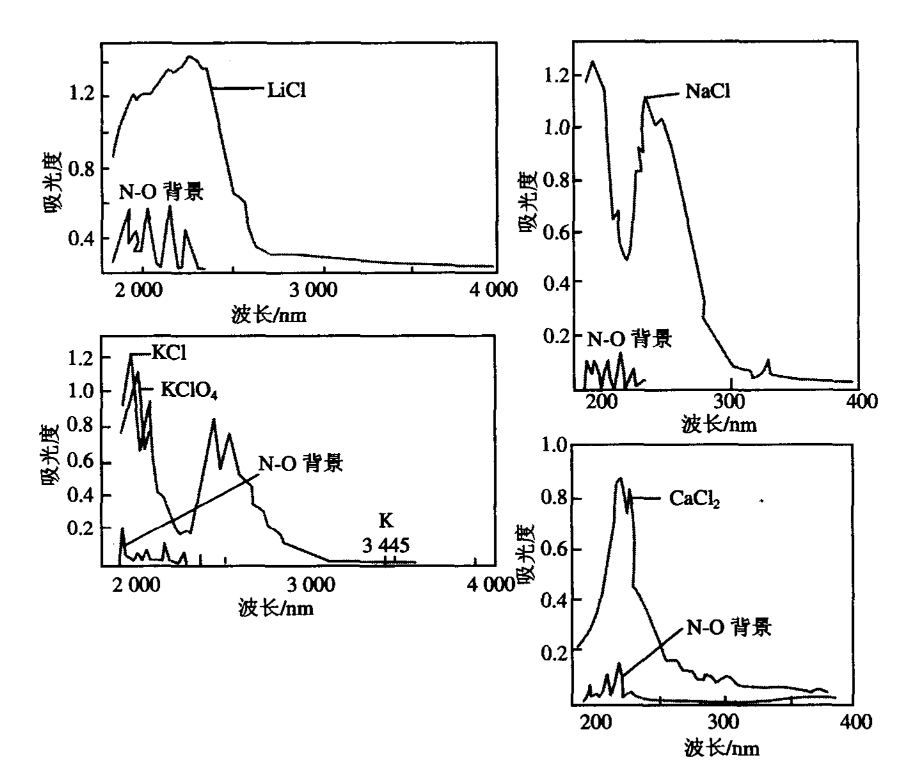


图 5-5　H_2SO_4、H_3PO_4 及其盐类的分子吸收光谱



（各种金属离子浓度为 1.2 mg/ml，进样 20 μl）

图 5-6　LiCl、KCl、NaCl 和 $CaCl_2$ 的分子吸收光谱

（4）采用背景校正装置（见本章第 5.3.3 节）克服这类干扰。

（5）在石墨炉原子吸收测量中，在测量吸收信号的同时一定要观测背景吸收值的大小。尽管一般仪器都有这种功能，而不少技术人员往往忽视了背景吸收的监视和校正效果的判断，如果因共存成分产生的分子吸收、光散射等背景超出了仪器的校正能力，则会得到错误的测量结果。我们有时测得负的吸收信号，则是由于背景过强且仪器校正能力不足所致。

（6）当待测元素的浓度较高时，尽可能使用大于 350 nm 的测量线，因为分子吸收和光散射在 350 nm 以上时影响较小。

（7）采用溶剂萃取、共沉淀等化学分离方法将测定元素与基体成分分离。

表 5-12　石墨炉原子吸收中观察到的分子吸收光谱

酸或盐类	吸收波长范围/nm	分子	最大吸收波长/nm	酸或盐类	吸收波长范围/nm	分子	最大吸收波长/nm
H_2SO_4	190～330	SO_2	200	BeF_2	300～400	BeF_2	301
HNO_3	190～240	NO	205，215	MgF_2	220～360	MgF_2	253，269，358
H_3PO_4	190～300(弱)	P_xO_y		$MgCl_2$	200～300	$MgCl_2$	270，377
Na_2HPO_4	190～350(强)	P_xO_y，P_2		CaF_2	300～330	CaF_2	331，325
Na_2SO_4	190～350	SO_2, SO	200	$CaCl_2$	190～300	$CaCl_2$	214
$NaNO_3$	190～500	NO，NO_2	205，215	$SrCl_2$	190～300	$SrCl_2$	219
LiCl	190～280	LiCl	226	$BaCl_2$	190～300	$BaCl_2$	220
LiBr	190～310	LiBr	250	$CdCl_2$	200～270	$CdCl_2$	210
				$Al(NO_3)_3$	200～280	AlO	214，254
LiI	190～350	LiI	225	Al-NaBr	276～284	AlBr	279，280
				Al-NaCl	258～265	AlCl	261，262
NaCl	190～310	NaCl	240	Al-NaF	～227～	AlF	226，227
NaBr	190～350	NaBr	250	$Ga(NO_3)_3$	190～280	GaO	240
NaI	200～380	NaI	220，234	$GaCl_3$	241～270	GaCl	247
KCl	190～300	KCl	195，244	$GaBr_3$	～265～	GaBr	265
KBr	200～330	KBr	254，274	Ga-NaF	209～220	GaF	211
KI	190～380	KI	240		292～305		
RbCl	190～295	RbCl	250	$In(NO_3)_3$	206～350	InO	206，270
RbBr	190～325	RbBr	215	$InCl_3$	265～296	InCl	266，267
RbI	190～380	RbI	245	InF_3	227～253	InF	234
CsCl	190～285	CsCl	248	In-NaBr	285～308	InBr	284
CsBr	190～330	CsBr	275	TlCl	190～290 305～330	TlCl	252，311，323
CsI	190～380	CsI	245	$SnCl_2$	190～350	SnCl	198，323
$BeCl_2$	～357～	$BeCl_2$	357	$PbCl_2$	200～300		

5.3.3 背景校正

在石墨炉原子吸收测定中背景校正必不可少，且在测量信号的同时必须观测背景吸收的大小，估计背景是否在可校正范围之内，否则会导致错误的测量结果。这点往往被技术人员所忽视，应引起充分注意。

由于原子吸收信号往往难以与光谱的干扰吸收信号分离，因此石墨炉原子吸收分光光度计都有扣除光谱干扰的背景校正系统，其原理是采用测量出由光谱干扰产生的背景信号后从总吸收信号中扣除的方法。校正背景的方法有氘（D_2）灯法、塞曼法、双波长法（或邻近线法）和自吸收（S-H）法，前两种方法应用最为广泛，但使用时仍需注意。

1. 氘（D_2）灯法

使用 D_2 灯在紫外区发射的连续光谱校正背景，即从空心阴极灯测量的总吸收信号中扣除用 D_2 灯测量的背景吸收信号。空心阴极灯和 D_2 灯的光束交替通过原子化器，这里存在两条光束的调整与重合的问题，因此在使用中应加以注意。

D_2 灯的发射光谱如图 5-7 所示，其最佳的使用波长范围在 190～350 nm，这是一种价廉、简单且最为通用的方法。在小于 350 nm 的波长范围分子吸收和光散射等背景吸收较强，且大部分元素在这一范围内都可找到测量线。

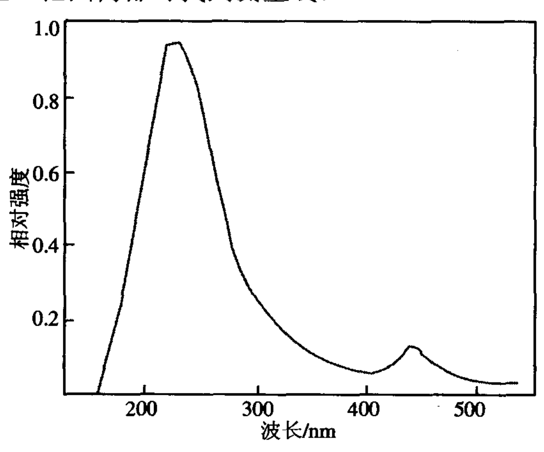


图 5-7　氘（D_2）灯的发射强度

D_2 灯的缺点是在大于 350 nm 的波长范围背景校正能力很差，在测定 Cr（357.9 nm）、Ti（364.3 nm）、Ca（422.7 nm）、Li（670.8 nm）等元素时会产生较大误差；即使在 190～350 nm 范围内，一般当背景吸收超过 0.8 时将难以校正。但随着仪器的更新，最近背景校正能力有所提高。此外，其光路的调节困难；原子吸收信号有时出现负值，即校正过量的问题也时有发生。尤其是测定低浓度试样或基体复杂的试样时往往出现负值，这时应使用标准加入法检查背景吸收的校正效果。

2. 塞曼法

塞曼法校正背景吸收，是空心阴极灯的光束通过加在石墨炉原子化器的磁场时，光谱线发生分裂，正常塞曼效应使共振线分裂成 3 束，如 Mg 285.2 nm 谱线在 1 T 磁场中可分裂成 σ^-、π、σ^+ 3 条线，其中 π 线的偏振线与磁场平行，可被 Mg 的基态原子吸收，而 $\sigma^\pm$ 线的偏振线与磁场垂直不被基态原子吸收。利用同一只空心阴极灯的塞曼分裂成分 π 与 $\sigma^\pm$ 的波长仅差 0.003 8 nm，这样可达到精确的校正背景吸收。Be、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg、Pb、Sn、Si 都属于正常塞曼分裂。

塞曼法的背景校正能力较强，即使背景吸收值达到 1.5 也能校正。但我们在实际操作中发现，当背景吸收超过 1.0 时应增加双样的测定或用标准加入法检验，以免出现错误的测量值。

但 Na、Ag、Cu、Au 等属于异常塞曼分裂，即在测量的共振线两侧对称分布着两条或多条 π 线和 σ 线，而 $\sigma^\pm$ 成分随着磁场强度的增大偏离也较大，此时也只有 π 成分能被基态原子吸收，$\sigma^\pm$ 不被基态原子吸收而作为测量背景吸收的依据。由于异常塞曼效应的分裂成分位移都小于 0.01 nm，因此可完全作为背景校正和信号测量的谱线（见表 5-13）。

表 5-13　Na 双线的异常塞曼分裂（1 T 磁场）

波长/nm	分裂成分	塞曼位移/nm
589.59	σ^-	-5.07×10^{-3}
	π^-	-2.53×10^{-3}
	π^+	$+2.53\times10^{-3}$
	σ^+	$+5.07\times10^{-3}$
589.00	σ^-	-6.31×10^{-3}
	σ^-	-3.79×10^{-3}
	π^-	-1.27×10^{-3}
	π^+	$+1.27\times10^{-3}$
	σ^+	$+3.79\times10^{-3}$
	σ^+	$+6.31\times10^{-3}$

此外，Al、Ga、In、Tl、Cr、Mo、V、Se、Mn、Fe、Co、Ni 等也会分裂出 3～10 条复杂的 π 线。这时用于原子吸收信号测定的 $\pi^\pm$ 成分较多，使得谱线变宽，测量灵敏度稍有降低（如表 5-14 所示）。

在使用塞曼法校正背景时要充分考虑其灵敏度降低的问题，但其背景校正能力是 D_2 灯法不能相比的，此外 D_2 灯法校正背景对于长波长元素 Li、Na、K、Rb、Cs 等往往难以达到良好的测定效果。

表 5-14　一些元素的异常塞曼效应和测定灵敏度（1.2 T 磁场）

元　素	波长/nm	跃迁（π 成分数）	灵敏度比
Li	670.8	$^2S_{1/2}$—$^2P_{3/2}$（2）	—
Na	589.0	$^2S_{1/2}$—$^2P_{3/2}$（2）	—
K	766.5	$^2S_{1/2}$—$^2P_{3/2}$（2）	—
Rb	780.0	$^2S_{1/2}$—$^2P_{3/2}$（2）	—
Cs	852.1	$^2S_{1/2}$—$^2P_{3/2}$（2）	—
Cu	324.7	$^2S_{1/2}$—$^2P_{3/2}$（2）	0.58
Ag	328.1	$^2S_{1/2}$—$^2P_{3/2}$（2）	0.18
Au	342.8	$^2S_{1/2}$—$^2P_{3/2}$（2）	0.46
Al	309.3	$^2P_{3/2}$—$^2D_{3/2}$（4）	0.82
Ga	294.4	$^2P_{3/2}$—$^2D_{3/2}$（4）	—
Ti	319.2	$^2F_3$—$^4G_4$（7）	0.91
Cr	357.9	$^7S_3$—$^7P_4$（7）	0.36
Cr	359.3	$^3S_3$—$^3P_3$（6）	0.49
Se	196.0	$^3P_2$—$^3S_1$（3）	0.43
Mn	279.5	$^6S_{5/2}$—$^6P_{7/2}$（6）	0.55
Mn	279.8	$^6S_{5/2}$—$^6P_{5/2}$（6）	—
Pe	248.3	$^5D_4$—$^5F_5$（9）	0.68
Co	240.7	$^4F_{9/2}$—$^4G_{11/2}$（10）	0.73
Ni	232.0	$^3F_4$—$^3G_5$（9）	0.88

3. 自吸收法

自吸收法是 S.B.Smith 和 G.M.Hieftje 于 1983 年首次发表的校正背景的方法，因此也称为 S-H 法。在强电流通过空心阴极灯时，其发射出的锐线会被灯内的基态原子吸收，使发射出的锐线变宽，此时只测量出背景吸收信号，当使用正常电流供给空心阴极灯时，测量的是原子化器中基态原子的吸收信号和背景吸收信号之和，二者之差即是校正背景吸收后的原子吸收信号。

这种方法是在同一波长测量吸收信号和背景信号，其背景校正能力较强，且使用同一光源不存在光轴调整问题，校正背景的波长范围广。但以这种方式校正背景的商品仪器较少，因为空心阴极灯长期以高、低电流反复使用会加速其老化，使锐线变差。

4. 邻近线法

使用与测定谱线不重叠但又十分接近的其他谱线校正背景，除了使用测定元素共振线附近的非吸收线以外，还可使用稀有气体或其他元素的谱线。当使用其他元素的谱线时也需用该元素的空心阴极灯。例如用 Cr 357.9 nm 线测定 Cr 时可用 Pb 357.3 nm 校正背景，同样用 Mo 或 Co 的谱线校正 Ba 的背景，但应使用双波长或多波长的仪器才能用邻

近线校正背景，且还需满足以下条件：

（1）用同一元素谱线附近的非吸收线校正背景时，这两条谱线应十分接近，且需确认该非吸收线对测定元素不产生吸收，例如以 232.0 nm 线测定 Ni 时，使用 Ni 的非吸收线 231.6 nm 作背景校正效果好。

（2）选择在测定波长附近有特征谱线的其他元素灯校正背景时，测定试样中不能含有校正背景的元素。例如用 228.8 nm 线测定 Cd 时，可选用 Pt 228.0 nm 线校正背景，因为 Pt 是稀有元素，一般环境试样中含量甚微；用 670.7 nm 线测定 Li 时可用稀有元素 Zr 670.2 nm 线校正背景。

在满足上述条件的情况下，可参考表 5-15 中所列出的分析线和背景校正线。此外，在校正背景时还应注意：

表 5-15　邻近线校正背景推荐范例

元素	分析线/nm	校正线/nm
Ag	328.0	Cu 327.4
		Ag 312.3
As	197.2	As 198.9
Al	309.2	Mg 313.2
Au	267.6	Pt 266.0
B	249.6	Cu 244.2
Ba	553.5	Ne 556.3
Bi	306.7	Al 307.3
		Bi 298.9
	223.0	Bi 227.6
Ca	422.6	Ne 430.4
Li	670.8	Ne 671.7
Mg	285.2	Mg 280.3
Mn	279.5	Cu 282.4
Mo	313.2	Mo 311.2
Na	588.9	Na 585.3
	330.2	Ne 336.9
Ni	232.0	Ni 231.6，231.4
Pb	283.3	Pb 280.2，282.3
Pd	247.6	Pd 247.7，247.8

元素	分析线/nm	校正线/nm
Cd	228.8	Cd 226.5
Co	240.7	Co 241.2，241.4
Cr	357.9	Ne 352.1
		Ar 358.3，358.2
Cu	324.7	Cd 326.1
		Cu 321.1
Fe	248.3	Cu 249.2
Hg	253.7	Al 256.9
In	303.9	In 305.1
W	255.1	W 255.5
Pt	265.9	Pt 264.6
Sb	217.5	Sb 217.9
		Cu 215.2
Se	196.0	Se 203.9
Si	251.6	Cu 252.6
Sn	224.6	Sn 225.1
		Cu 224.7
Sr	460.7	Ne 453.7
Ti	364.2	Ne 362.0
Tl	276.8	Ne 277.5
V	318.3	V 319.9
K	766.4	Pb 763.2
Zn	213.8	Zn 210.2
		Cu 219.2

（1）在石墨炉原子吸收测定中，背景吸收的校正和监视十分重要，一般用前述 4 种方法都能做到背景校正。但必须注意，同时监视背景吸收的大小，确认是否在可校正的范围之内，一般背景吸收值超过 1.5 每种方法都难以准确校正。

（2）当背景吸收较强且与测定谱线十分接近时，用邻近线法或 D_2 灯法校正背景往往测得负吸收信号，这在火焰原子吸收法中是很少出现的，这是过量校正的结果。用塞曼法或 S-H 法则能达到较好的校正效果。

（3）分子吸收背景中的双原子分子 P_2、S_2、NO、PO、SO 等既有线状也有带状光谱，当测定线很近且宽度相同时，用 D_2 灯校正背景必须注意，其背景吸收值不能超过 0.5，例如测定 As、Se 时用 D_2 灯法校正 P_2 的光谱干扰就经常测得负吸光度值。

（4）石墨炉热辐射也会产生光谱干扰，当使用低电流时空心阴极灯信号较弱，为了达到测量效果应增加光电倍增管电压，有时也会测得负吸光度值。当使用 D_2 灯法校正背景测定 Ca、Na、Li 等波长大于 400 nm 的元素时，常有这种负吸光度值的现象发生。

5.4 测量与测量误差的原因分析

由于石墨炉原子吸收法灵敏度较高，且试样用量很少（一般为 10～50 μl），因此测量精度比火焰原子吸收法差，如果不加以注意还会产生较大的测量误差。造成误差的主要原因有：实验条件选择不当、干扰不能完全消除、器皿及实验室气氛的影响、使用的试剂及试样前处理操作、石墨管本身的物理和化学性质变化等。根据保田和雄先生的经验总结出以下影响测量结果的一般因素：

1. 影响分析结果的一般原因

（1）在试样前处理时有尘埃进入试样。

（2）Zn、Ca、Na、Fe、Pb 等是空气颗粒物中的常见成分，如果实验室环境较差，很难得到准确的测量结果。保田和雄建议仪器应放在洁净室中。

（3）在测定低浓度试样时，如果使用 APDC-MIBK、DDTC-MIBK 萃取或沉淀分离，会使测量误差增加，应尽量减少试样的前处理步骤。

（4）微量进样器的试样溶液粘滞等。

（5）器皿建议用 HNO_3 溶液及乙醇洗涤或者用 EDTA 溶液加热至 100 ℃洗涤。

（6）聚乙烯器皿本身也含一些金属元素，这类器皿用 1+1 HNO_3 保持 80℃浸泡 2～3 天。

（7）用二次蒸馏水配制溶液或处理试样。

（8）如果氩气中含有 O_2 及水分，会与碳质反应生成 CO，使石墨管质量变劣。

（9）记录石墨管使用次数、测量元素及数据等，以便出现误差做分析判断时使用。

（10）振动等会使石墨炉的光学部件松动，应检查。

（11）更换新石墨管后必须重新制作工作曲线。

（12）石墨管与石墨锥必须紧密接触，在加热、冷却、反复使用时密接状况不能变化。

（13）进样器的尖部在进样时不能接触石墨炉外部的金属部分。

2. 酸类和水的影响

使试样溶液和标准系列所含酸的种类与浓度一致十分重要，因为在试样处理中常用的 HCl、HNO_3 等都会含 Pb、Cd 等痕量元素或 Fe、Ca、Mg 等常见元素。有的尽管是同一厂家生产的同批产品，其中各元素的含量也会有差别。为了避免测量误差，在消解试样和配制标准系列时，尽可能使用同一瓶酸，并注意扣除空白值。

还应选用优质去离子水或重蒸馏水配制试剂，如果去离子水或蒸馏水储存超过 15 天，则不宜使用。表 5-16 是优质蒸馏水和几种分析纯酸中常含的金属元素，所以任何时候都必须扣除试剂空白。

表 5-16 优质蒸馏水和酸中各元素含量

单位：mg/L

元素	H_2O	HNO_3	HCl	H_2SO_4
Pb	0.008	0.02	0.07	0.6
Tl	0.01	—	0.01	0.1
Ba	0.01	0.01	0.04	0.3
Te	0.004	0.01	0.01	0.1
Sn	0.02	0.01	0.05	0.2
Cd	0.005	0.01	0.02	0.3
Ag	0.002	0.1	0.03	0.3
Sr	0.002	0.01	0.01	0.3
Zn	0.04	0.04	0.2	0.5
Cu	0.01	0.04	0.1	0.2
Ni	0.02	0.05	0.2	0.2
Fe	0.05	0.3	3	7
Cr	0.02	0.05	0.3	0.2
Ca	0.08	0.2	0.06	2
K	0.09	0.2	0.5	4
Mg	0.09	0.1	0.6	2
Mn	0.06	1	1	9

当发现酸类或试剂空白较高时，应至少制备 3 个空白试样，使空白扣除更加准确。如果按常规操作只做 1 个空白样，万一不能准确扣除将使试样测量失败。

3. 容器及其空白影响

硬质玻璃中含 Si 80%、B 11%～15%、Al 2%～4%，此外还常含有环境监测中的常测元素 Cu、Zn、Pb 等重金属元素，尤其 Zn、Cu 常会导致空白偏高。在配制溶液和取样使用之前必须用 1+1 HCl 或 1+1 HNO_3 充分荡洗后用水洗涤干净。新使用的玻璃容器最好用热的 1+1 HNO_3 充分多次荡洗后用纯水洗涤。

聚乙烯瓶最近应用比较广泛，由于生产厂家不同，也常含 Al、Ca、Fe、Mg、Ti 等元素，也应认真处理洗涤。表 5-17 是各种容器材料中所含的杂质及其含量。因此所有痕量分析准确扣除空白都是十分关键的步骤。

表 5-17 各种材料中的杂质含量

单位：μg/kg

材料	Zn	Fe	Sb	Co	Cr	Cu
聚四氟乙烯	9.3	35	0.4	1.7	<30	22
聚氯乙烯	7.120×10^3	2.7×10^5	2.69×10^3	45	2	630
石英管	1～33	395	0.01×10^3～1.94×10^3	0.4～12	2.5～602	0.03～2.0
硼硅玻璃	730	2.8×10^5	2.9×10^3	81	—	—
聚乙烯	28	1.0×4	0.18	0.07	76	6.6

原子吸收最好备有专用的容量瓶或吸量管、移液管，并且使用完毕后马上用水冲洗。例如当用吸液管移取贮备标准溶液配制标准系列时，取完浓标后马上用自来水冲洗并用纯水洗净、放置在专用搪瓷盘中（抽取大张滤纸的中间一张，裁成适当大小并折叠后垫在盘底，另一半盖在洗液管上方），并将吸液的尖嘴部分置于同一方向，以防手接触后沾污。这样自然晾干后下次可直接使用，而不必再用吸取的溶液洗涤，既节省试液又减少二次污染。

4. 检查基体的影响及采取消除措施

在测定污水、土壤和固体废物消解液、大气颗粒物消解或食品、粮食消解液等的试样时，要注意基体成分的影响。若预先不能估计共存基体是否产生干扰，可同时制作标准加入法曲线和校正曲线，观察两者是否平行。如果不平行，则要采取消除干扰的措施。采用基体改进剂、适当提高灰化温度、平台石墨管结合基体改进剂及各种涂层石墨管可以消除常见干扰。如果上述方法仍不能奏效时，可选用其他分析波长或者处理试样、使用共沉淀、溶剂萃取或离子交换等分析手段。在所有情况下，背景扣除都是必不可少的。

5. 基体效应及基体改进剂的使用

与火焰原子吸收法相比，石墨炉法的基体效应要严重得多，这主要是由于在所有环境试样中都会存在 NaCl、$CaCl_2$ 等碱金属、碱土金属卤化物。其影响主要产生在紫外区域，有机污染物等对痕量待测重金属的测定也产生基体干扰。此外，石墨炉法灵敏度高，测定时基体成分与待测分量的比例较火焰法大许多倍。密集的原子蒸气总是伴随着同样密集的共存基体的蒸发物，表现为背景吸收相当严重，如果不进行背景扣除消除干扰，进行石墨炉测定是十分困难的。

石墨炉原子吸收分析中 C_2 的吸收光谱主要分布在 430～570 nm 的波长范围内，表现为产生结构背景。当用氮气作为净化气体时，氮气与石墨管中的 C 反应生成 CN 或形成具有结构的背景吸收光谱，如图 5-8 所示，在 387.1 nm、386.2 nm 和 388.3 nm 处有尖峰。尤其在试样中存在 Al 时，则出现 Al_2C_2 的分子光谱，在 250～260 nm 间有极大峰值。即使用氩气作保护气体，也会有 Al_2C_2 的锐线分子光谱。这些现象可用石墨管涂层处理加以抑制。

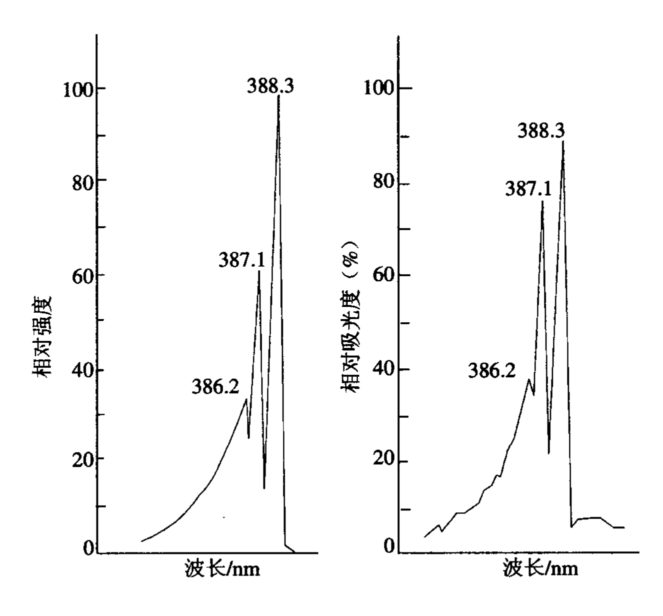


图 5-8　CN 的吸收光谱

石墨炉中的基体和背景吸收与加热过程有关，不同的升温过程很可能生成不同的分子种类。因此，人们在加入化学试剂、设法提高待测成分的灰化温度、克服基体干扰等方面进行了一些研究。

基体改进剂是 Ediger 于 1974 年提出的，原理是通过加入特定的化学试剂，以改变被测物或基体成分在干燥和灰化阶段的性质。在测定海水中痕量重金属 Pb、Cd、Cu、Zn 等时，NaCl 是主要的基体物质，必须在灰化阶段将其除去，否则它会在一些测定波长处产生很大的背景信号，难以从测定信号中扣除。而 Pb、Cd 等许多元素在低于除去 NaCl 的温度下就会蒸发损失，若加入 NH_4NO_3 将 NaCl 转变成 NH_4Cl（340℃蒸发）和 $NaNO_3$（500℃蒸发），则可在 500℃的灰化阶段除去，从而克服了 NaCl 对痕量重金属元素测定的干扰。

常用的基体有 $Mg(NO_3)_2$、$Ni(NO_3)_2$、$La(NO_3)_3$、$Pd(NO_3)_2$、$(NH_4)_2HPO_4$、$NH_4H_2PO_4$、$(NH_4)_2C_2O_4$、NH_4VO_3、K_2MoO_4 以及微克级的 Pt、Pd 等。在测定含氯化物或有机物的试样时，有的加入 H_2O_2、$HClO_4$、HNO_3、HNO_3-$HClO_4$ 增加石墨炉中的氧化气氛，使待测元素形成较稳定的氧化物。

加入基体改进剂的作用可大致分为：

（1）提高被测定元素的热稳定性，使其在较高的灰化温度下也不至于蒸发损失。

（2）能够允许采用较高的温度灰化，以便除去共存的基体成分，克服基体干扰。图 5-9 是加入 Mg 盐对 As 的效果。由于加入 $Mg(NO_3)_2$ 可使 As 的灰化温度提高 800℃以上，从而更有利于除去共存基体成分。

（3）能使某些元素的测定灵敏度提高，例如在测定 As 时，加入 $Mg(NO_3)_2$ 可提高 2～3 倍的灵敏度；测 Sn 时，加入 $La(NO_3)_3$ 可提高 3～8 倍的灵敏度。

（4）是待测元素的稳定剂，例如 Pt、Pd、Ni 等元素形成热稳定性良好的金属间化合物。如图 5-10 所示。

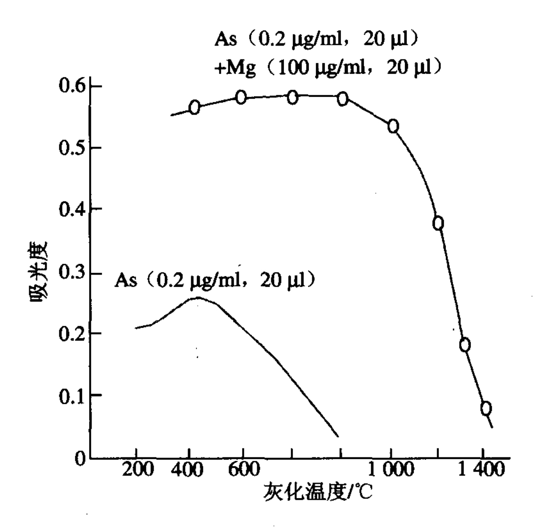


图 5-9　加入 $Mg(NO_3)_2$ 对 As 灰化效果的影响（灰化时间 30 s）

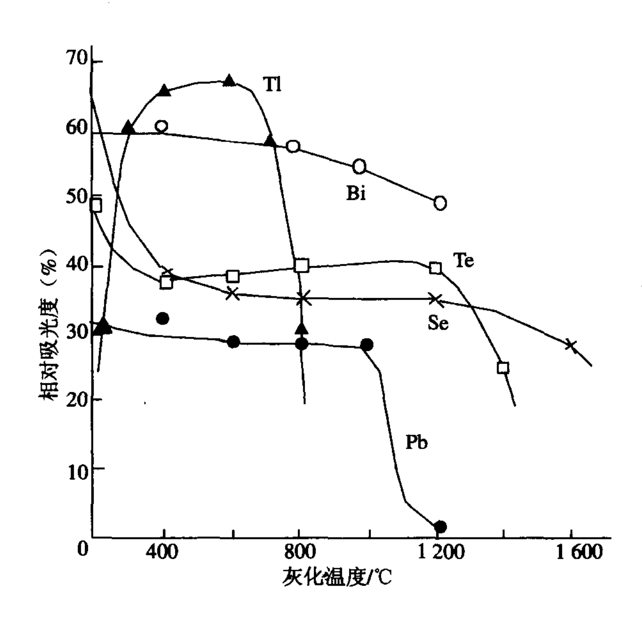


图 5-10　在 Ni 共存时，Bi、Pb、Se、Te、Tl 的灰化温度和吸光度的关系

（5）能改变原子化途径。例如测定血清中 Mn、Ni 时加入草酸铵作为基体改进剂。

$$2NaCl+(NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow Na_2C_2O_4+2NH_4Cl$$

NH_4Cl 在 340℃时升华，而 $Na_2C_2O_4$ 约在 200℃时分解，因此在克服 NaCl 分子吸收干扰的同时，由于$(NH_4)_2C_2O_4$的加入使 Mn、Ni 成为金属氧化物。其原子化过程变为氧化物热分解型，而不是氯化物挥发或分解。

$$MnO_2\text{（固）} \rightleftharpoons MnO_2\text{（气）} \xrightarrow{E_a=401.9} Mn\text{（气）}+O_2\text{（气）}$$

$$NiO\text{（固）} \xrightarrow{\text{还原}} Ni\text{（固）} \rightleftharpoons Ni_2\text{（气）} \xrightarrow{E_a=232.4} Ni\text{（气）}$$

式中 E_a 的单位是 kJ/mol。

升华作用：前述的 NH_4NO_3、$(NH_4)_2C_2O_4$ 以及 NH_4VO_3 都是利用了与 Cl^- 生成 340℃可升华的 NH_4Cl 来克服基体干扰。当干扰的基体成分由 Al 或 Si 组成时，可加入 NH_4F，使 Al、Si 形成氟化物在低温下升华除去，表 5-18 列出了常用基体改进剂的实例，可供参考。

表 5-18　常用的基体改进剂实例

测定元素	主要的基体改进剂	备　注
Cd	$Pd(NO_3)_2+NH_4NO_3$、$(NH_4)_2HPO_4+HNO_3$、$Mg(NO_3)_2$、$(NH_4)H_2PO_4+HNO_3$ 或 $Mg(NO_3)_2$	在血、血清、尿样中加入 pbb 级即可，加入 F^-、SO_4^{2-}、PO_4^{3-} 也有效
Pb	$Mg(NO_3)_2$	当与 NaCl、KCl、$MgCl_2$ 等共存时，防止 $PbCl_2$ 升华
	$La(NO_3)_3$	生成金属间化合物
	Pd、Pt（μg 级）	加入 HNO_3 也有效，生成金属间化合物，可提高灵敏度
Hg	硫化物＋HNO_3	生成 HgS 以防止
	$HCl+H_2O_2+K_2Cr_2O_7+Na_2S$	为了防止还原气化
	Au、Pt、Pd（μg 级）、Se	生成汞齐，防止挥发
	有机酸（琥珀酸、酒石酸）	测定土壤时使用
Te	Pd、Pt、Ir	生成金属间化合物
	$La(NO_3)_3$	同上
Bi	Pd	加入到 MIBK 萃取相中
Sn	$Mg(NO_3)_2+(NH_4)_2HPO_4$	同时加入抗坏血酸，防止干扰
	$La(NO_3)_3$	生成金属间化合物
	K_2WO_4、K_2MoO_4	明显提高灵敏度，但氯化物仍有干扰
	NH_4NO_3、$(NH_4)_2C_2O_4$	能消除氯化物的干扰
Se	$Mg(NO_3)_2$	同时加入 Ni 更有效（生成 NiSe）
	Pd、Pt、Cu、Al、Ni	Pd 效果更佳，生成 PdSe
As	Pd 最佳，Ni、Pt 也尚可	同时加入 Ni 更有效
	$La(NO_3)_3$	能促使 As_2C_6 的生成
Sb	Cu 最好，Ni、Zr、Ba 尚可	生成金属间化合物
	$La(NO_3)_3$	同上
Tl	$Pd+HClO_4$，$1\%H_2SO_4$	抗坏血酸共存时更有效，Pd 能防止生成 TlCl
	$La(NO_3)_3$	生成金属间化合物
In	Pd	Pd 能防止生成升华性的 InO
	$La(NO_3)_3$	生成金属间化合物
Ga	Ni，H_2O_2	Ni 能防止生成 GaO，并消除无机物的干扰；H_2O_2 提高灵敏度
Zn	琥珀酸、草酸	因 MgCl 共存而生成 $ZnCl_2$，有机酸可防止其升华
P	$La(NO_3)_3$	可提高 6 倍灵敏度
Si、Al、Mn、Cu、Cd、Ba、Be、Cr	$La(NO_3)_3$	生成金属间化合物而达到基体改进剂的效果
Li	$(NH_4)_2SO_4$	防止 LiCl 挥发损失
Mn、Ni	草酸铵	提高灰化温度至 1 500℃Mn、Ni 不会挥发损失，改变 Mn、Ni 的原子化过程
As、Bi、Sb、Te	Ni	生成金属间化合物，防止挥发损失。
Ag、Pb、Zn、Cd	EDTA、柠檬酸、抗坏血酸、草酸	抑制基体干扰，降低测定元素的原子化温度
Al	NH_4NO_3、$Mg(NO_3)_2$、$K_2Cr_2O_7$	防止 $AlCl_3$ 挥发损失，生成 $MgAl_2O_4$ 使灰化温度提高

总之，基体改进剂的使用一般可使灰化温度提高，且待测元素不会挥发损失，这样有利于在灰化阶段去除基体影响，使背景吸收降低至可校正的范围之内，同时还能提高原子化温度，使原子吸收信号与背景信号有效分离。几种元素加基体改进剂的效果见图5-11和表5-19、表5-20。

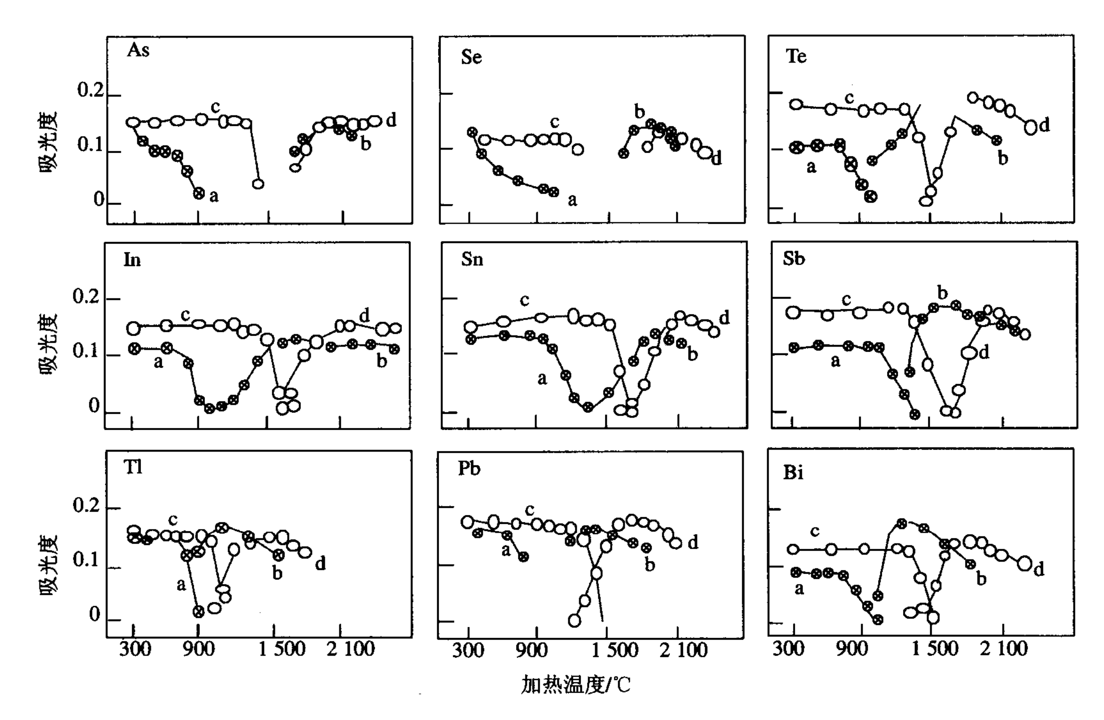


图 5-11　不加基体改进剂（曲线 a 和 b）与加入 Pb 和硝酸镁基体改进剂（曲线 c 和 d）时 9 种元素的灰化和原子化曲线

表 5-19　加和不加基体改进剂时待测元素的最大灰化温度

单位：℃

元素	无基体改进剂	加入基体改进剂		$Pd(NO_3)_2$	$Pd(NO_3)_2+Mg(NO_3)_2$
As	200	Ni①	1 300	1 200	1 200
Bi	600	Ni①	900	1 200	1 200
In	700	—		1 200	1 200
Pb	500	PO_4+Mg③	900		1 000
Sb	900	Ni①	1 100		1 300
Se	200	Ni+Mg④	900		1 100
Sn	800	PO_4+Mg③	800		1 400
Te	700	Ni①	1 000	1 050	1 200
Tl	600	$H_2SO_4$②	600	1 000	900

注：①0.02 mg Ni 的硝酸介质；②1% H_2SO_4；③0.2 mg $NH_4H_2PO_4$ 或 $(NH_4)_2HPO_4$ + 0.01 mg $Mg(NO_3)_2$；④0.02 mg Ni 的硝酸介质 + 0.025 mg $Mg(NO_3)_2$。

表 5-20　使用不同基体改进剂的最佳原子化温度

单位：℃

元素	无基体改进剂	加入基体改进剂		$Pd(NO_3)_2+Mg(NO_3)_2$
As	1 900	Ni①	2 300	2 100
Bi	1 400	Ni①	1 900	2 000
In	1 600	—	1 400	2 100
Pb	1 400	PO_4+Mg③	1 800	1 900
Sb	1 800	Ni①	2 400	2 100
Se	1 900	Ni+Mg④	2 100	2 100
Sn	2 000	PO_4+Mg③	2 100	2 100
Te	1 600	Ni①	2 000	1 900
Tl	1 300	$H_2SO_4$②	1 400	1 600

注：①～④表示含义同表 5-19。

6. 溶剂萃取分离

当待测试样基体复杂即使用基体改进剂也无法消除基体干扰，或者背景吸收值超过了校正背景的能力，以及共存元素有谱线重叠干扰时，如果不使用分离基体的方法则难以得到准确的测定结果。在石墨炉原子吸收法中常用溶剂萃取法将待测元素的络合物萃取，或者以离子缔合物形式萃取。虽然也可使用共沉淀的方法分离基体干扰，但该方法空白较高。例如有报道优级纯常用的共沉淀剂 $ZrOCl_2$ 中 Ag、Al、As、Be、Cd、Cr、Cu、Fe、Mn、Ni、Sb、Zn 分别为 11.5、61.4、947、0.8、8.1、42.3、111、2 462、23、231、630、137、128 μg/kg。且共沉淀方法的操作复杂，实际工作中较少使用。

常用的萃取体系及 pH 范围见表 5-21 和表 5-22。使用的萃取溶剂为 MIBK、乙酸乙酯或乙酸丁酯。在萃取时必须将工作曲线和试样溶液同时萃取，并准确扣除空白吸光度。表 5-23 是报道过的共沉淀体系，仅供参考。在使用时千万注意空白，建议至少做 3 个空白以免扣除时产生较大误差。

表 5-21　几种金属元素的萃取 pH 条件

元素	8-羟基喹啉	双硫腙	DDTC-Na	APDC	铜试剂
Ag	3～6	1～	3	1～6	
Al	4.5～9.8				2～5
As			(Ⅲ)4～5.8	2～6	
Be	6～8.4				4～8
Bi	4.9～9.4	4～9	1～10	1～6	HCl，H_2SO_4
Cd	5.4～9	7.7～	3～4	2～4	6～8
Co	7.3～8.2	7～9	6～8	3～9	稀醋酸
Cr	(Ⅲ)6～8		(Ⅵ)0～6	0.1～8	
Cu	2～12	2～	1～3.5	2～5	(1+9) HCl
Fe	(Ⅲ)2.8～11.2	6～7	(Ⅱ)4～11 (Ⅲ)0～10		0～12 (Ⅲ)(1+9)H_2SO_4
Ga	3.1～11.5		3		1.5～6
Hg	3～7	(Ⅰ)1.5～ (Ⅱ)1.5～	3	(Ⅰ)2～4	(Ⅱ)6～8

元素	8-羟基喹啉	双硫腙	DDTC-Na	APDC	铜试剂
In	4.5～10	5～6	3		2.5～8
Mg	9.5～12.0				
Mn	9.0～10.5；12～	11	6.5	2～4	(II)6～8
Mo	2.0～5.6		(VI)3	3～4	0.1～1
Ni	4.6～8.8	9～	0～10	2～4	6～8
Pb	8.4～12.3	8.5～11	4	0.1～6	3～9
Sb			(III)4～9.5	3～6	(III)(1+9) H_2SO_4
Se			3	3～6	
Sn		(II)6～9 (IV)3～	(IV)5～6		(1+9)HCl
Te			(IV)8.5～8.7		
Ti	(H_2O_2)3.8～5.4 (IV)4.8～8.6				
Tl	4.0～8.0	(I)9～12 (III)3～4	3	3～10	
V	2.7～6.1		3	1～2	0～2
Zn	4.6～13.6	6～11	3	2～6	6～8

表 5-22　离子缔合物的萃取条件

介质类型	萃取元素
6 mol/L 介质	Fe^{3+}、Sb^{5+}、Sb^{3+}、As^{5+}、As^{3+}、Sn^{4+}、Se^{4+}、Te^{4+}、Ge^{4+}、Cr^{6+}、V^{5+}、Mo^{6+}、Mn^{7+}、Au^{3+}、Ga^{3+}、In^{3+}
4 mol/L H_2SO_4-1 mol/L KI	Cu、Bi、Sb、Cd、Te、Pb、Sn、As、Ag、In、Zn（部分）、Mo（部分）
5 mol/L HBr	Cu^{+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、Mo^{6+}、Sn^{4+}、Sn^{2+}、Zn^{2+}
HF-H_2SO_4	Nb^{5+}、Ta^{5+}、W^{5+}、Sn^{2+}、Sn^{3+}、As^{3+}、Re^{7+}

表 5-23　共沉淀剂及捕集的元素

共沉淀剂	捕集的主要元素
CuS	Zn，Cd，Hg，Pb，Ga，Mo，Tc，Rh，Pd，Ag，In，Sn，Sb，Pt，Au，Tl，Bi
HgS	Zn，Cd，Pb，Ga，Ge，Ag，In，Tl，Bi
PbS	Cu，Pd，Au，Tl
CdS	Fe，Cu，Hg
$Al(OH)_3$	Cr，Fe，Zn，Be，P，Ti，V，Co，Ni，Ga，Ge，Zr，Nb，Mo，Ru，Rh，Sn，La，Eu，Hf，W，Ir，Pt，Bi，U
$Fe(OH)_3$	Cr，Mn，Zn，As，Cd，Mg，Al，Ti，V，Co，Ni，Ge，Se，Zr，Mo，Ru，Rh，Sn，Te，W，Ir，Pt，Tl，Bi，Th，U
$Mn(OH)_4$	Cr，Fe，Al，Mo，In，Sn，Sb，Au，Tl，Bi，Th，Pa
ZnO	Cr，Mn，Fe，Cu，Ti，V，Co，Zr，Nb，Mo，In，Hr，Ta，W
Te	Hg，Pd，Ag，Pt，Au
8-羟基喹啉铜	Mn，Fe，Cu，Zn，Cd，Hg，Mg，Al，Ca
铜铁试剂-铜	Fe，Ti，V，Zr，Nb，Mo，Sn，Hf，Ta，W，Bi
$Bi(NO_3)_3$	Na，K，Mg，Ca，Sr，Cr，Mo，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Cd，Hg，Te，Pb
$ZrOCl_2$	Ag，Al，As，An，Bi，Cd，Co，Cr，Cu，Fe，Ni，Sb，Zn，Be，Ge，Mn，Pb，Se，Sn，V

7．进样误差及其避免

由于石墨炉原子吸收进样量一般不能超过 50 μl，经验表明以 10～15 μl 进样量为最佳，否则会引起误差。

试样吸取的体积会随微量进样器的种类和管尖的材料而改变。由于环境气氛的影响，管尖表面往往粘附 Zn、Fe、Mg、Na 等，而管尖不同程度地含有 Pb、Zn、Cd 等，这决定于管尖颜色和材料。EPA 规定测 Cd 时不可使用黄色尖管。

试样的吸入和注入石墨炉的体积会随操作熟练程度不同而变化，所以分析人员一定要使用自己制作的校正曲线，以避免误差。当标准和试样溶液粘度不同时，微量进样器被溶液浸润的程度不同，吸入速率也不同。高粘度试样吸入体积较小，且更易粘附于进样器的管尖，而造成显著的测定误差。在进样时应该注意以下几点：

（1）用 1+1 HNO_3 充分洗涤尖嘴管。在进样器上安装时不可用手直接接触尖嘴的下部。

（2）进样前充分用试液洗涤进样器的管尖。

（3）吸取试液时，微量进样器的任何部位都不能接触器壁，以防溶液被污染。

（4）微量进样器的活塞通常分两步推入。在管尖浸入被吸溶液之前，将活塞推入第一节，若在管尖浸入溶液后推入，管尖末端会有气泡，而使吸入体积发生变化。

（5）吸取溶液的活塞应缓慢放松。若突然放松手指，溶液会突然吸上，溶液注入触及进样器的管体，造成沾污。

（6）用眼睛观察管尖中的液面，注意有无气泡进入或者吸入体积的变化。

（7）用滤纸片将管尖末端外壁粘附的溶液擦去。多次使用后的管尖会有溶液粘附在管尖外部，如果不擦去，这部分溶液也会被测量，尤其是粘度大的溶液，更会导致测量误差。

（8）注入溶液时，不要使管尖接触石墨管的进样孔。

（9）在注入溶液时，应慢慢地分两步推动活塞，使溶液全部排出。提起进样器时，应将活塞推到底。

（10）注入试液时，管尖应距石墨管底部 1～2 mm，然后排出试液。应仔细地在一定高度上把试液注入石墨管底部的固定区域。

（11）标准系列和试样溶液必须使用同一支进样器进样。

有人为了节省标准溶液的配制，同时为避免配制标准系列时可能引入的误差，仅用一个标准溶液分别用 5、10、15、20、25 μl 的微量进样器将标准溶液注入石墨管制作工作曲线。结果线性不好，相关系数仅为 0.9。

这是由于进样器体积越小误差越大，10 μl 的进样体积不能肯定是 5 μl 的 2.00 倍，而 20 μl 的进样体积也不能准确是 10 μl 的 2.00 倍。表 5-24 是 10 μl、20 μl 和 50 μl 进样器经 30 次重复进样的平均体积和相对标准偏差。

表 5-24　微量进样器的精度

序号	50 μl	20 μl	10 μl	序号	50 μl	20 μl	10 μl
1	49.80	20.40	10.00	17	49.58	20.20	9.70
2	49.70	19.80	10.00	18	49.64	19.70	9.70
3	49.70	19.80	9.80	19	49.66	19.85	10.00
4	49.40	19.73	9.80	20	49.95	20.25	9.64
5	49.70	20.29	9.75	21	49.70	20.00	9.91
6	49.75	19.58	9.45	22	49.67	19.75	9.70
7	49.80	20.45	10.10	23	49.60	19.83	9.75
8	49.40	20.30	9.60	24	49.65	19.82	9.68
9	49.10	19.80	9.70	25	49.78	19.90	9.77
10	49.59	20.27	9.95	26	49.80	20.32	9.85
11	49.71	19.88	9.80	27	49.80	19.88	9.65
12	49.65	19.90	9.85	28	49.65	19.90	9.87
13	49.45	20.02	10.00	29	49.35	20.00	10.23
14	49.90	19.98	10.30	30	49.85	20.20	9.80
15	50.30	20.00	9.85	平均值/μl	49.70	19.99	9.83
16	49.97	20.00	9.75	相对标准偏差（%）	0.39	1.14	8.48

即使如此微量的进样也会有误差（如表 5-25 所示），因此标准系列和试样溶液必须用同一支进样器进样。

表 5-25　微量进样器的精度（n=10，20μl）

溶　剂	手动进样器		自动进样器
	A	B	
H_2O 体积/μl	19.7	20.0	19.8
RSD（%）	1.0	1.6	1.4
CCl_4 体积/μl	19.1	19.4	17.5
RSD（%）	0.7	0.3	1.1
$CHCl_3$ 体积/μl	19.3	19.4	17.4
RSD（%）	1.1	0.5	2.0
MIBK 体积/μl	19.7	19.8	18.8
RSD（%）	0.8	0.6	0.6
DIBK 体积/μl	20.2	20.0	18.9
RSD（%）	1.2	0.8	1.3

由表 5-25 可见，即使用自动进样器也难以避免进样误差，尤其在有机溶剂相的进样中，自动进样器的误差更大些。这是由于有机相粘性较大，在进样尖管离开石墨管进样口时往往将所进的试液带出来。即使进水样时，这种现象也偶有发生，必须引起足够的注意，否则会导致较大的测量误差，甚至实验失败。

8．卤化物的影响与防止

由 Pb、Cd 的卤化物不易挥发，测定一般环境试样时只要灰化温度不超过 700℃不会挥发损失，而当试样基体复杂时 700℃难以消除基体影响。而 Al、As、Fe、Ga、Sb、Se

等卤化物在 300～400℃即挥发从石墨管逸出，使测量结果严重偏低。表 5-26 是一些元素卤化物的沸点，可供参考。

表 5-26　各种元素卤化物的沸点

单位：℃

元素	单体	氟化物	氯化物	溴化物	碘化物
Ag	2 177	—	1 557	2 700	—
Al	2 447	1 257	180.2	265	382
As	613（s）	−52.6	130	221	400
B	3 827	−99	12.4	90.5	210
Ba	1 638	1 799	—	—	—
Bi	1 559	550（s）	441	916	500
Ca	1 492	2 451	＞1 600	810	718
Cd	765	1 747	980	963	714
Ce	—	—	848（d）	—	—
Co	2 877	—	1 049（s）	（d）	—
Cr	2 200	＞1 000（s）	1 300（s）	—	—
Cs	685	—	1 300	1 300	1 280
Cu	2 682	—	630（d）	1 345	1 290
Fe	2 887	—	319	—	—
Ga	2 237	950	200	279	346
Ge	2 830	−36.8（s）	83.1	185.9	375（d）
Hg	356.57	650	304	322	354
K	766	1 502	1 407	1 380	1 325
Li	1 331	1 681	1 382	1 265	1 190
Mg	1 120	2 227	1 418	—	＞700（d）
Mn	2 041	—	1 190	—	—
Mo	4 830	35	268	—	—
Na	890	1 704	1 465	1 390	1 300
Nb	4 930	225	246	—	—
Ni	2 837	—	973（s）	963（s）	（s）
PB	1 751	1 290	954	916	954
Pt	3 827	—	370（d）	180　（d）	—
Rb	701	1 408	1 381	1 340	1 300
Sb	1 637	149	221	280	401
Se	688	−46.6	196（s）	—	—
Si	2 680	−95.5	57.0	152.8	290
Su	2 687	705（s）	113	203	346
Ta	5 400	229	255	320	
Te	1 087.2	−38.6	388	421	—
Ti	3 280	284	135.8	230	365
Tl	1 470	655	806	815	824
U	—	—	618（s）	—	—
V	3 380	111.2	152	—	
W	5 530	19.5	276	333	—
Zn	908	1 502	756	650	—
Zr	4 380	—	331（s）	357（s）	431（s）

注：s——升华；d——分解。

为了防止待测元素的卤化物挥发，最常用的方法是加入 NH_4NO_3 作基体改进剂，在防止挥发的同时，各种卤化铵沸点都很低，一般在 300～400℃的灰化初期即可逸出石墨管，对测量不会产生影响。

此外，石墨炉原子吸收使用的标准系列最好不要用 HCl 介质（这些与火焰法不同），如果用 HCl 消解试样，应在消解完后加入 HNO_3 加热至棕色烟冒尽，此时 HCl 完全挥发。

9. 直接法、标准加入法与萃取法的比较及结果的判断

表 5-27 是用直接法进样分别用石墨炉法、标准加入法、ADPC-MIBK 萃取法和火焰原子吸收法测定河水的结果比较。标准加入法结果最为准确，测定结果普遍高于直接法，可见河水试样中的基体成分存在负干扰（见表 5-28）。在 Mn 的测定中 Ca、Mg 等没有明显干扰，可用直接法测定，而共存的 SO_4^{2-}、NaCl 等对 Pb 干扰严重，必须使用标准加入法或用 APDC-MIBK 将 Pb 萃取后测定。

Pb、Cd 直接测定法结果比标准加入法和萃取法低，这是由于 NaCl 的干扰及大量共存基体使 Pb、Cd 在灰化阶段挥发损失。因此，在测定的试样基体中成分不能明确，或者没有相应的标准试样时，直接法测定会产生较大误差，应首先选用标准加入法或使用 APDC-MIBK 等体系萃取后再测定。

表 5-27 几种方法分析河水的结果比较 单位：mg/L

元素	标准样品编号	石墨炉法			火焰法
		直接法	标准加入法	溶剂萃取法	
Cu	25	99	130	126	119±30
	28	237	260	290	240±32
	32	564	648	665	591±59
	38	116	150	170	145±38
Pb	25	13	18	17	—
	28	66	78	70	70±18.7
	32	20	25	26.5	27±12
	38	14	13	15.5	16.7±9.0
Cd	25	1.7	4.2	1.8	—
	28	6.7	14.5	9.9	11.9±4.7
	32	4.0	12.5	8.3	9.9±2.2
	35	1.5	3.5	1.6	3.6±1.1
Mn	25	297	300	250	300±49
	28	54	74	51	66±17
	32	99	124	84	110±17
	38	46	54	26	35±13
Cr	25	14.1	12.8	16.0	—
	28	24.0	17.0	20.4	19.2±14.3
	32	11.9	11.8	11.4	11±11
	38	52	44	59.2	45±24

表 5-28　测定河水试样的干扰

共存元素		Cu	Pb	Cd	Mn	Cr
元素	化合物					
Na	NaCl	10 000 mg/L 无干扰	10 mg/L −25%	10 000 mg/L，−25%	10 000 mg/L 无干扰	100 mg/L 无干扰；150 mg/L，+5%；250 mg/L，+20%
K	KCl	10 000 mg/L 无干扰	—	10 000 mg/L，−32%	10 000 mg/L 无干扰	2 000～10 000 mg/L +5%～9%
Ca	$CaCl_2$	200 mg/L 无干扰	5 000 mg/L 有干扰	5 000 mg/L，−15%	400 mg/L，−2.5%；600 mg/L，−17%	5 000 mg/L 无干扰
Mg	$MgCl_2$	500 mg/L 无干扰；750 mg/L，+5%；1 000 mg/L，+25%	500 mg/L，−33%	5 000 mg/L，−80%	2 000 mg/L 无干扰；5 000 mg/L，−78%	50 mg/L，+16%；1 000 mg/L，+50%
S	Na_2SO_4	50 mg/L 负干扰	50 mg/L 负干扰	150 mg/L 无干扰；250 mg/L 正干扰	50mg/L，−5%	40 000 mg/L 正干扰；10 000 mg/L，+8%
P	Na_2HPO_4					5 000 mg/L 负干扰
其他		Mg+Ca=10+20 mg/L 无干扰；Mg+Ca=50+100 mg/L，−6%	$NaHCO_3$的增加呈负干扰			对于 Cr 测定，Fe、Co 1 000 倍以上−30%干扰，Cr^{3+}、Cr^{6+}的形态对测定无影响

10．试样测定顺序及最佳吸光度

在制作工作曲线时应按从稀到浓的顺序测定，以避免高浓度标准对低浓度标准的影响，在测定完每个试样后应观察清除阶段的吸光度信号，如果超过 0.1 的程度（每个元素空白不同，例如 Zn、Na 本身较高，而 Pb、Cd、Cu 较低，可达到 0.001 以下）。

一般待测试样浓度是未知的，当测定中发现浓度极高时，应稀释后重测，并将石墨管充分空烧至空白值。吸光度值以 0.434 左右测量误差最小，若低于 0.004 则测量数据不可靠，若高于 1.0 则应稀释后重新测定。

11．背景信号

石墨炉原子吸收法比火焰法背景吸收更加严重，必须使用背景校正才能得到准确的测量结果。正如前所述，每种仪器都会显示出背景吸收值的大小，常用的 D_2 灯法和塞曼法校正背景都有其校正能力的限制。当使用 D_2 灯法时，大于 350 nm 的测量波长其校正能力较差，当背景吸收强度超过 0.5 时，应反复多次测定确认。无论哪种校正背景方法都必须监测背景吸收的强度，当其超过 1.0 时必须采取加入基体改进剂、提高灰化温度减少背景吸收或使用萃取法等除去基体成分。

如果背景吸收值过高，会使测量失败；如果测量中出现负的吸光度值，也是由于背景过高超出了仪器的校正范围。

12. 检出限、定量限

根据 IUPAC 的建议，检出限是指产生一个确证在试样中存在的被测组分的分析信号所需要的该组最小含量或最小浓度。

$$DL = \frac{A_L - A_b}{b} = \frac{2S_b}{b} \tag{5-1}$$

式中：A_L——分析样品在检出限水平时测得分析信号的平均值；

A_b——对空白样品测定多次（一般是 20 次）所得空白信号得平均值；

b——低浓度区域校准曲线的斜率。

b 值表明被测组分浓度改变 1 个单位时分析信号的变化量，即灵敏度。

在实际工作中，用 95%置信度（即 2 倍标准偏差）来表征方法的检出限。

应该明确检出限只能定性检出，不能准确定量。我们发现在实际工作中检出限经常是照抄，需知每种测量方法、不同仪器设备、不同试剂引入的空白等都有差别，除了这些系统误差外，还有偶然误差因素的影响，因此在石墨炉原子吸收测定中，应根据所用仪器及试剂等条件自行确定在本实验室及实验条件下的检出限。

定量限与检出限密切相关，是指定量分析方法实际可能测定的某组分的下限，即能定量测定的最小浓度或最小量。它不仅与仪器噪声有关，也受空白值的绝对水平限制，因为只有分析信号比空白信号大到一定程度时才能定量地分辨和检测。例如：石墨炉原子吸收法测定 Zn 或 Na，检出限不会很低，定量限也不可能很低，因为这两个元素在纯水、试剂或容器及实验室气氛中都会存在，本身空白就很高。定量限应高于检出限，一般取 3～4 倍为宜。

只有大于或等于定量限的监测数据才认为是准确可靠的，在报告监测结果时不应再报出低于定量限的结果，甚至报出检出限或低于检出限的数据，这些都是我们常犯的错误。应跳出数据越低、检测水平越高的误区。

13. 灵敏度、特征质量

原子吸收法把灵敏度规定为能产生 1%吸收信号，即 0.004 4 吸光度值的测量组分的浓度或质量为灵敏度。在火焰法中叫做灵敏度或特征浓度，以 mg/L、μg/L 或 ng/L 表示，而无火焰原子吸收法中常以μg、ng 等质量表示，也叫特征质量。这一规定没有考虑到仪器噪声与空白的影响。

有人认为方法的灵敏度越高其在低浓度水平的检测能力越强，这种说法是不全面的。原子吸收仪器都以光电倍增管为检测器，使用的电压越高得到的检测信号越大，灵敏度也越高，但是噪声也随之增大，因此信噪比并没有提高，所以灵敏度不能用来表示一个方法的最低检测水平。

因此，我们不能以灵敏度或特征质量来表示测定方法的最大检出能力，而应使用检出限或定量限来表示，应同时考虑精度等因素。例如 Zn 是原子吸收法灵敏度最高的元素之一，其火焰法灵敏度为 0.01 mg/L，而 Ag 为 0.05 mg/L，石墨炉法 Zn 和 Ag 的特征质量分别为 0.1 pg 和 1.4 pg，尽管 Zn 的灵敏度高于 Ag，但由于受空白和实验室气氛的影响，Zn 的检测能力要低于 Ag。

14. 精密度

精密度是多次重复测定同一试样时各测定值之间的重现程度。它表征测定过程中随机误差的大小，常用标准偏差 s 或相对标准偏差 RSD 来表示。良好的精密度是保证获得高准确度的先决条件，测量精密度不好，就不可能有高的准确度；但是，测量精密度好，准确度也不一定高，这只说明测定中随机误差小，但并未考虑系统误差。精密度与被测定成分的含量范围有关。用原子吸收测定痕量元素时，噪声对测定值的影响比测定非痕量元素时大，因此，在报告测定结果的精密度时，应该指明获得该精密度的被测定的量值和浓度大小。标准偏差 s 按下式计算：

$$s=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n-1}} \quad (5\text{-}2)$$

式中：x_i——是单次测定值；

$\bar{x}$——n 次测定的算术平均值。

用标准偏差表征一组测定值的离散特性和精密度，其优点是：

（1）全部测定值都参与标准偏差的计算，充分利用了所得到的信息；

（2）样本标准偏差是总体标准偏差的无偏估计值，用标准偏差量度精密度是最有效的；

（3）对一组测定量值中离散性大的测定值和异常情况反应灵敏，当一组测量中出现离散性大的测定值时，标准偏差随即明显变大。

相对标准偏差为：

$$RSD=\frac{s}{\bar{x}}\times 100\,\% \quad (5\text{-}3)$$

应明确指出，只用标准偏差表达精度看不出测量成分的量级，一般而言含量越低精度越差，含量过高测量值越出了校准曲线的线性范围，或者经稀释后又会引起稀释误差等，精度也会降低，这对石墨炉原子吸收法等也是十分重要的。有人认为高含量成分好测定且精度好，也是不合理的。图 5-12 是由工作曲线确定的相对标准偏差。当用图 5-12 的工作曲线对某元素定量时，在线性的浓度范围内 RSD 也是一条曲线，若将 RSD 的最小值定为 RSD_H，则 3 倍的 RSD_H（$RSD\leqslant 6\%$）是测定浓度范围，日本规定检出限的 10 倍为定量下限，检出限的 300 倍为测定上限。

我国规定定量下限是检出限的 3 倍（美国是 4 倍），由于石墨炉原子吸收法线性范围较窄，最多定量上限是检出限的 100 倍，如果测定试样的浓度越过了工作曲线的线性范围应稀释试样，否则测量误差较大。

15. 石墨锥和石英窗的沾污与清洗

在测定中发现空白值居高不下，且更换新石墨管后多次空烧空白仍在 0.004 以上，这可能是石墨锥或石英窗沾污，应进行清洗。

用专用工具将两端的石墨锥取下，用软纸擦拭，将淀积的盐类等清除干净，用 10% HNO_3 浸泡后再用水洗净。如果沾污严重应更换新的石墨锥。

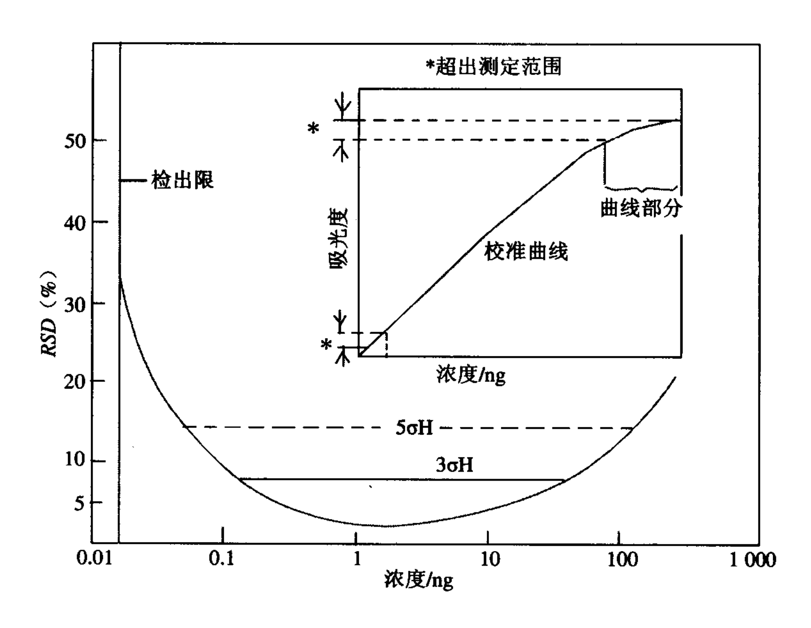


图 5-12　从工作曲线求出的相对标准偏差

由于试样溶液的飞溅，石墨炉两端的石英窗往往容易沾污，也会导致空白偏高。应用镜头纸轻轻擦去污渍，当沾污严重时可蘸无水乙醇或乙醚擦拭，并注意不能留下擦痕或纸纤维。

在安装石墨锥时专用工具必须平行推进，并达到密合。

经清洗后或更换新石墨锥后必须多次空烧至空白值小于 0.004。

16. 石墨管及其他

一般石墨管使用 40 次以上后（与使用温度和试样介质有关），质量会渐渐变差，灵敏度明显发生变化，尤其是用校准曲线法时，常要相继测量空白溶液和试样溶液。灵敏度变化，测量误差也会变化。当测定大批试样时，通常在测定过程中要重新测量标准溶液（应该用最高浓度的标准点溶液），重新计算校准曲线的斜率，以发现或防止测量精度和准确度的下降。

当更换新的石墨管后，要空烧几次，直至达到允许的空白程度。切记每支石墨管的电阻不同会影响待测元素的原子化情况，一定要重新制作标准曲线。

测量精度不仅与仪器的性能有关，而且与试样溶液的化学物理性质（粘度、浓度、共存物质干扰、待测元素的种类等）、分析技术（吸管的使用、稀释方法、试样吸取和注入石墨管的技术、加热程序的设定、污染等）及其他因素有关，难以简单说明。例如，对于 Cu、Mg 等普通元素的简单水溶液，其重复性误差为 2%～3%。当用稀释试样或前处理（应防止污染和待测元素的损失而引入测定误差）降低共存物浓度时，可得到 2%～5%的测量精度。为了达到这样良好的测量精度，必须特别注意试样溶液的吸取、进样和进样的位置。在测定 V、Sn 和其他难原子化的元素时，由于污染、记忆效应或吸样、进样、进样位置的不同，往往产生超过 10%的误差。对于 Ba、Sr、Li 和其他测定波长大于

400 nm 的元素时，石墨管的热辐射对测定结果影响较大，测量误差会更大，尤其是接近检测限时的测量，误差往往可达 50%。

其他因素也会引起测定误差。为了防止这类误差的产生，应注意以下几点。

（1）注意不要使光度计系统（尤其是波长）的设定在测量过程中发生偏离。

（2）在处理试样和配制标准溶液时不要谈话，尤其在测定 K、Na、Ca、Mg 等常见元素时，由于飞溅物同试样混合会引起测量结果的变化。

（3）当试样溶液含悬浮物或沉淀时，应预先经过试样处理或过滤除去，否则测量值会由于试样注入体积不准而变化。

（4）石墨管和石墨锥要装配牢固。如果石墨管和石墨锥之间或石墨锥与金属电极之间接触不良，石墨炉的加热条件会发生变化而产生误差。

（5）每次更换新石墨管或石墨锥时，一定要重新绘制校准曲线。

（6）如果试样浓度超过测量上限，也容易引进测量误差，应将试样适当稀释后再进行测定。稀释时要注意稀释后的酸度应与标准系列相同。

（7）标准溶液和试样溶液要用同一支进样器进样，进样体积也要相同，否则会产生较大误差。例如，进样 40 μl 时测量的结果并不是 5 μl 时的 8 倍，这除了进样器之间的误差外，还与试样溶液在原子化过程中的经历有关。

17. 标准曲线相关系数问题

过去 QA/QC 管理中常规定工作曲线的相关系数必须 $r \geq 0.999$ 不够合理，这是指用线性回归方程计算结果时相关系数应 $r \geq 0.999$。但对于石墨炉原子吸收法测定 Zn、Na 等元素时很难达到 $r \geq 0.999$，当不符合这一要求时用回归方程计算会产生较大误差。当浓度与测量信号确实存在一定的线性关系时，可用比例法处理数据。在计算时，应选用与试样吸光度值最接近的校正曲线的浓度点和其测量信号。

18. 标准储备液稀释要切记加酸

标准储备液一般酸度较高，在配制标准系列时应按照逐级稀释的原则，每次稀释倍率不能超过 10 倍，否则稀释误差较大。标准系列的配制程序是：吸取一定体积的标准溶液于容量瓶中，用少量水冲洗容量瓶内壁，加入相应体积的酸后再定容、摇匀。应注意：

（1）不能忘记加酸。有人发现工作曲线线性不好，是由于稀释时没加相应的酸酸化。尽管储备液酸度较大，但经多级稀释后酸度变小，使许多待测金属元素容易发生水解，导致线性变差，甚至出现错误的测定结果。

（2）应在定容前加酸，防止水解。

19. 氢化物发生法

有人认为用 $NaBH_4$ 将 As、Se、Sb、Bi、Te、Ge 等以氢化物形式还原并导入石墨管或石英管中测定的方法不会发生干扰。这是不对的，其实氢化物发生原子吸收法干扰还是比较明显的（见表 5-29），不注意也会使测定误差增大，甚至会得到错误的结果。

表 5-29　氢化物发生技术中的干扰及消除方法

待测元素	干扰元素	消除干扰的试剂
As	Cu、Fe、Ni、Co	8-羟基喹啉
	Cu、Ni、Co、Au、Ag、Pt、Pd	邻菲罗啉、缩氨基硫脲
	Ni、Co、Cu	吡啶-2-醛肟
	Ni、Co、Cu、Ag	KCN、KCNS
	Bi、Cr、Cu、Fe、Ga、Se、W、V	KI
Sb	Ni	EDTA（pH=8）
	Ni、Co、Cu、Fe、Mo、V、Cr	邻菲罗啉、硫脲
	Cu	硫脲
Pb	Fe、Cu	KCN、柠檬酸
Sn	Cu	KI
Sn、Ge	Al、Fc、V、Cr、Cd、Ag、Mo、Pb	酒石酸
Se	Fe、Ni、Cu	7.5 mol/L HCl
Di	Cu、Pt、Ni、Co	硫脲、邻菲罗啉

此外，As、Sb、Bi、Se 等只有低价态时才能被 $NaBH_4$ 还原成氢化物测定，因此必须用 10%的硫脲预还原，将高价态还原成低价态才能测定，否则测量结果偏低；$NaBH_4$ 在碱介质中稳定，而只有在酸介质中才能还原测定 As、Se、Sb、Bi 等，水样中的酸度应能足以中和 $NaBH_4$ 的碱介质后还必须保持酸性条件，否则测量误差较大。这是在实际监测分析中经常出现的技术问题。

表 5-30 是石墨炉原子吸收测定通常使用的波长、特征质量及原子化温度；表 5-31 是平台石墨管的工作条件。由于不同仪器所使用的石墨管结构不同，表中数据仅供参考。

表 5-30　石墨炉原子吸收的原子化温度和特征质量

元素	波长/nm	原子化温度/℃	特征质量/pg	石墨管材料
Ag	328.1	1 800	0.5	
Al	309.3	2 500	4	
Sb	217.6	2 300	8	
A3	193.7	1 800	12	
Au	242.8	2 400	5	
Ba	553.5	2 800	4	MC 或 M
Be	234.9	2 500	1	M
Bi	223.1	1 600	4	
B	249.7	2 800	250	MC，PC
Cd	228.8	2 100	0.2	
Ca	422.7	2 200	1	M，MC
Cs	852.1	—	—	M
Cr	357.9	2 400	4	PC
Co	240.7	2 200	8	
Cu	324.7	2 100	4	
Dy	421.2	2 800	170	M
Er	400.8	2 700	300	M，PC
Eu	459.4	2 800	1.0	M，PC

元素	波长/nm	原子化温度/℃	特征质量/pg	石墨管材料
Gd	368.4	2 800	4 000	MC，M，PC
Ga	287.4	2 800	5	
Ge	265.1	2 300	30	MC
Hg	253.7	2 000	40	
Hf	307.3	2 800	34 000	M
Ho	410.4	2 800	90	M
In	303.9	2 200	11	
Ir	208.8	2 600	170	
Fe	248.3	2 300	3	M，PC
La	550.1	2 800	1 200	PC，M
Pb	217.0	2 300	4	M
Li	670.8	2 300	0.1	M
lu	336.0	2 800	4 000	PC，M
Mg	285.2	2 400	0.07	
Mn	279.5	2 200	1	
Mo	313.3	2 800	12	PC
Nd	492.5	2 800	10 000	PC，M
Ni	232.0	2 300	20	PC
Os	290.9	2 800	270	
Pd	247.6	2 600	80	
P	213.6	2 600	4 900	
Pt	265.9	2 600	80	
K	766.5	2 000	0.09	M
Pr	495.1	2 800	4 000	M，PC
Re	346.1	2 800	1 000	PC
Rh	343.5	2 700	20	
Rb	780.0	2 000	—	M
Ku	349.9	2 800	700	PC
Sm	429.7	2 800	400	M，PC
Sc	391.2	2 800	37	M，PC
Se	196.0	2 300	8	
Si	251.6	2 800	5	MC
Ns	589.0	2 000	0.04	M
Sr	460.7	—	2	M，MC
Te	214.3	2 300	4	
Tb	432.7	2 800	5 000	PC，M
Tl	276.8	2 100	4	
Sn	235.5	2 500	4	M
Ti	364.3	2 900	40	PC，M
Tm	371.8	2 800	10	PC，M
U	358.5	2 800	1 000	M
V	318.5	2 800	40	PC，MC
Yb	398.5	2 800	5	PC，MC
Y	410.2	2 800	400	M
Zn	213.9	2 100	0.3	
Zr	360.1	2 900	12 000	M

注：PC——热解石墨管；M——钽舟或钨舟；MC——金属碳化物涂层管。

表 5-31　平台石墨炉的工作条件

测定元素	基体改进剂	灰化温度/℃	原子化温度/℃	特征质量/pg	检测限/pg
Ag	200μg PO_4^{3-}	650	1 600	1.4	0.5
Al	50μg $Mg(NO_3)_2$	1 700	2 400	10	4
As	20μg Ni^{2+}	1 500	2 500	17	20
Au	50μg Ni^{2+}	1 000	2 200	13	10
Be	50μg $Mg(NO_3)_2$	1 500	2 500	1.2	1.0
Bi	20μg Ni^{2+}	900	1 900	23	10
Cd	200μg PO_4^{3-}+10μg$Mg(NO_3)_2$	900	1 600	0.35	0.30
Co	50μg $Mg(NO_3)_2$	1 400	2 400	6	2
Cr	同上	1 650	2 500	3.5	1.0
Cs	—	900	1 900	5	5
Cu	—	1 200	2 300	4	1
Fe	50μg $Mg(NO_3)_2$	1 400	2 400	5	2
Ga	—	800	2 700	42	—
Ge	50μg $Mg(NO_3)_2$	950	2 500	30	15
Hg	$K_2Cr_2O_7$	250	1 000	—	—
In	—	800	1 400	88	—
Li	—	900	2 600	1.4	2
Mg	—	900	2 400	0.3	0.5
Mn	50μg $Mg(NO_3)_2$	1 400	2 200	2	1
Ni	50μg $Mg(NO_3)_2$	1 400	2 400	13	10
P	50μg $La(NO_3)_3$	1 400	2 700	3 000	3 000
Pb	200μg PO_4^{3-}+10μg $Mg(NO_3)_2$	600	1 900	11	5
Pd	—	1 000	2 300	24	25
Rb	—	800	1 900	2.3	5
Sb	20μg Ni^{2+}	1 100	2 400	38	15
Se	20μg Ni^{2+}+25μg $Mg(NO_3)_2$	900	2 000	30	30
Si	—	1 400	2 700	40	40
Te	20μg Ni	900	2 000	15	10
Tl	1% H_2SO_4	600	1 400	10	10
Zn	6μg $Mg(NO_3)_2$	600	1 800	0.04	0.1

K、Rb、Li、Na 等测定波长在 580 nm 以上的长波元素易受石墨管飞溅等因素的影响，而且在这些波长氘灯法难以进行背景校正，所以最好使用金属舟法。在 Pb 的测定中，217.0 nm 线易受石墨颗粒等光散射的影响，所以使用金属舟法测定；如果使用石墨管测定，则应选用 283.3 nm 测定波长。

工作条件选择不当是测量误差的主要来源之一，同时也不能达到良好的测定效果。而每台仪器测定同一元素的参数因共存基体不同也不完全一致，应根据测定试样的具体情况确定。表中的特征质量是用纯标准溶液得出的，在实际应用中应适当提高。一般定量下限应大于表中特征质量的 3 倍。若报出小于 3 倍特征质量的测量数据应加以说明。

第六章　原子荧光法

6.1 概述

原子荧光法是近 20 年来发展的新型监测分析手段，其分析技术本身具备了原子吸收法和发射光谱法两种方法的优点。尤其是原子荧光检测与氢化物发生相结合，使这一技术得到了飞快发展，且仪器也更新很快。可以说，从仪器设备的功能到软件设计以及原子荧光应用技术，我国在世界上都居领先地位，是目前测定 Hg、As、Se、Bi、Sb、Te、Ge 的最佳方法，在测定 Sn、Pb、Cu 中也有应用。水利部已颁布了原子荧光法测定 As、Hg、Se、Pb 的标准方法（SL 327.1～4—2005）。

表 6-1 是我国、世界卫生组织（WHO）及一些国家和地区的饮用水中 As、Hg、Se、Sb 的标准值，这几种重金属的测定中，原子荧光被列为首选方法，用原子吸收法测定背景吸收较强，而 ICP-AES 法灵敏度达不到检测的要求，只有 ICP-MS，可与原子荧光法相比，但其仪器昂贵，远远不能普及和应用。由于 Sb 对人体健康和生态环境的严重影响，世界卫生组织对 Sb 的限值比 As 低 5 倍，比我国的 As 低 10 倍，但目前我国尚未制定标准。

表 6-1　用原子荧光法测定的相关元素国内、国际饮用水标准

单位：mg/L

元素	中国（2001）	WHO（现行）	EPA（1996）	日本	法国	德国	台湾省	欧共体	加拿大	美国（加州）
As	0.05	0.01	<*DL*	<0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.025	0.05
Hg	0.001	0.001	0.001	<0.000 5	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002
Se	0.01	0.01	0.05	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05
Sb	—	0.005	0.006	0.002	0.01	0.01	0.01	0.005	0.006	0.006

6.2 原子荧光法的基本原理

1．基本原理

当原子受到特征波长的光照射时，处于基态 E_0 的电子跃迁到激发态 E_1，被激发的原子由 E_1（受激发态）回到基态 E_0 时，其吸收的能量将以特征波长的荧光放出。由于电子从 E_0 跃迁至 E_1 所吸收的能量等于它从 E_1 回到 E_0 时放出的能量，因此这类荧光称为共振荧光。定量分析使用的荧光也常是共振荧光谱线。此外还有直跃线荧光、阶跃线荧光、热助阶跃线荧光、热助反 Stokes 荧光等。此外，处于激发态的原子也可能在原子化器中

与其他分子、原子或电子发生非弹性碰撞而丧失能量，导致荧光信号减弱，称为荧光猝灭，这些在原子荧光分析中都被列为干扰影响因素。

2．原子荧光的定量基础

在原子荧光的测量系统中，为了使测得的荧光强度与分析试样中待测成分的浓度保持一定的线性关系，测量系统应具备以下条件：

（1）待测原子只吸收某一特征频率的光能，并在被激发至特定的能级（一般为共振能级）后放出荧光；

（2）整个荧光池处于可被检测器观察到的立体角之内，激发光源与检测器在直角方向配置，这样检测器只能检测荧光信号，不能接受入射光；

（3）产生的荧光不会在荧光池中被重新吸收。

通常情况下，荧光光强度与很多因素有关，这些都是原子荧光测定中的影响因素，主要有：

（1）辐射源的强度；

（2）原子化器中光源照射到的区域内的原子数目；

（3）光源辐射/吸收分数；

（4）原子化器荧光信号被自吸收的量。

据此，可以得到下列关系式：

$$I_F=I_0 \cdot A_T \cdot \Omega/4\pi \cdot \phi \tag{6-1}$$

式中：I_0——辐射光能量；

Ω——测量的立体角；

ϕ——荧光效率；

A_T——总吸收系数，即吸收的光能与入射光能之比。

在实际工作中，工作曲线较为复杂，必须加一些校正因数，同时也要看到无论是锐线或连续光源，荧光强度与待测成分之间的线性关系只有在原子为低密度条件下才能成立，这一点和原子吸收相同。自吸也是荧光分析中经常遇到的，尤其是原子浓度较高时更应注意。自吸可以引起荧光信号变化和荧光谱线变宽，从而使测量的峰值变低，宽度增大。

锐线及连续光源在照射浓度高的分析物时，会由于自吸的原因使得荧光强度发生变化，使得线性的下端延至愈来愈低的浓度值。但是在进行痕量分析时是不会遇到自吸问题的，因此也不会出现曲线弯曲的情况。

在满足前述条件的情况下，测得的荧光强度与待测成分的浓度存在线性关系，这就是原子荧光法的定量依据。

6.3 原子荧光测定中的影响因素

1．光源的影响

早期的原子荧光使用原子吸收的空心阴极灯作光源，由于原子荧光使用光源作为激

发源，激发基态原子使之产生荧光，必须使用较高的电流，导致谱线变宽，使测定灵敏度降低。目前都使用无极放电灯或有辅助电极的高强度空心阴极灯。

为了使阴极灯能在额定功率范围内产生较强的光能，激发光源采用脉冲供电的方式。在脉冲供电时，平均电流仍维持在制造商允许的范围之内，但峰值电流根据不同的占空比可以是平均电流的几倍、几十倍，甚至几百倍。例如占空比为 1∶4，峰值电流为 40 mA，则平均电流仅为 8 mA；易挥发元素砷、锑等峰值电流为 60 mA 时，因占空比为 1∶30，所以平均电流只有 2 mA 左右。这样既能增加光强，又延长了灯的使用寿命，且谱线不会变宽。总之，脉冲供电有以下特点：

（1）在峰值电流不太高的情况下，没有发现谱线的自吸，也不会严重地影响灯的使用寿命。

（2）在脉冲供电的方式下，与直流供电方式相比，谱线强度有较大提高。

（3）当峰值电流足够大时，离子线的强度增强，原子线的强度相对减弱，且有谱线变宽的影响。

（4）低熔点的元素不能直接加工成空心阴极，必须使用支撑电极；在无色散原子的荧光测量中，必须注意支撑电极或辅助电极产生的光谱干扰。

2. 原子化器系统

在目前的原子荧光测定中，一般使待测元素以气态氢化物的形式进入原子化器，Hg 以蒸气形式进入。因此原子化系统应具备以下条件才能正常使用：

（1）良好的气液分离效果。一般都有 1～3 级气液分离系统，级数越高，气液分离效果越好，检测限越低，测量能力反而降低。

（2）高的原子化效率。这里只要求将氢化物分解为基态原子即可，既不能使测定元素电离，也不能使受激原子增加。

（3）在一定程度上克服了化学干扰和物理干扰。

（4）在测量的波长处背景发射必须很低。

（5）原子化效率的稳定性能好。

（6）屏蔽效果好。为获得最大的荧光量子效率，原子化器中不应含有高浓度的荧光猝灭物质。

（7）在测量光路中有浓度较高的基态原子，且其寿命较长。

3. 分光系统

分光系统是分析仪器的重要部分，一般仪器使用的是色散系统，光路通过单色器分光，得到需要的谱线信号，再由光电倍增管检测，转变成电信号后由数据系统接受处理。

目前的原子荧光光度计大都是无色散系统，采用日盲光电倍增管直接检测荧光信号。非色散体系没有单色器，为了防止实验室杂散光线的影响，必须采用工作波段为 160 ～320 nm 的日盲光电倍增管。

原子荧光的谱线比较简单，因此要求光学部分必须具备集光能力强及可避免杂散光影响的特点。表 6-2 比较了色散系统与非色散系统的一些优缺点。

表 6-2　色散系统与非色散系统的比较

体系	优点	缺点
色散系统	波长范围广； 分离散射光的能力强； 灵活性较大，转动光栅即可选择分析元素； 可以采用灵敏的宽波长范围的光电倍增管	仪器设计较为复杂； 价格较高； 必须调整波长； 有可能有波长漂移； 与非色散体系相比接受荧光的立体角较小
非色散系统	仪器简单而且价格便宜； 不存在波长漂移可以得到较好的检出限	需要使用日盲光电倍增管； 较易受到散射干扰； 较易受到光谱干扰； 对光源的纯度有较高的要求

4．测量系统

测量系统包括光电转换和信号处理。

所使用的日盲光电倍增管供电电压的稳定性和使用电压调节对测量效果影响较大。随着电子技术的进步与发展，目前的原子荧光光度计的电路部分已经实现高度集成化和高智能控制，可以与现在最先进的计算机联用，新型的操作软件支持全 Windows 操作系统，对仪器的所有控制均可以通过计算机完成，且具有峰高、峰面积测量及工作曲线斜率、截距和相关系数的计算以及各项参数、数据信息的储存和浓度直读等功能。

6.4 原子荧光测定中最佳工作参数的选择

1．空心阴极灯的供电选择

（1）高强度空心阴极灯：

在原子吸收光谱法（AAS）中使用的普通空心阴极灯不能激发出足够强的荧光信号，而在原子荧光测定中采用的脉冲供电方式的高强度空心阴极灯可以使谱线强度增强几十倍甚至几百倍。

研究发现，只要峰值电流不是太高，一般不会产生谱线自吸，且不会严重影响灯的寿命。

在脉冲供电的方式下，与直流供电方式相比，谱线强度提高的倍数可以用下式表示：

$$I_{脉冲}/I_{直流}=(i_{脉冲}/i_{直流})^{n} \qquad (6\text{-}2)$$

原子荧光测定中使用的平均电流为 2 mA，当峰值电流为 60 mA 时，取 n=2，则谱线发射强度可提高 900 倍之多。

在设定灯电流时，应根据不同的灵敏度要求选择其大小。若选择过大将会缩短灯的寿命，而且往往造成工作曲线的弯曲。在工作时，还必须严格调整灯的位置，使辐射光准确通过石英炉的上方，任何调整上的偏离都会严重影响测定灵敏度。

（2）无极放电灯：

无极放电灯的微波源入射功率直接影响测定结果的准确性和精密度，而且也严重影

响灯的使用寿命。目前，一般使用的微波源的频率为 2 450 MHz，微波输出功率为 0～100 W，反射功率一般为 0～5 W。点灯时的微波输入功率一般放在 40 W，点着后应立即降至 20 W 左右。

由于不同元素或同一元素的不同灯的光谱特性有差异，所以每支灯在使用前必须做出荧光强度与微波入射功率的关系曲线，以选择最佳微波入射功率。

2. 石英炉原子化器的温度选择

目前所使用的原子荧光法都是氢化物发生法，几种元素的氢化物沸点都较低（见表 6-3）。

表 6-3　几种氢化物的沸点

氢化物	沸点/℃	氢化物	沸点/℃
AsH_3	−55	H_2Te	−34
SbH_3	−47	GeH_4	−88.5
BiH_3	−22	PbH_4	−13
H_2Se	−42	SnH_4	−52

氢化物的分解温度也相对较低，在原子荧光测定中是通过石英炉加热形成基态原子，石英炉靠缠绕的电炉丝或红外升温。石英炉的温度至少应维持在能够将氩氢焰点燃（可在氢化物发生时用肉眼观察石英炉炉口是否有小火焰）。如果火焰虽能点燃，但漂浮在炉口上方，则表明炉温过高。过高的温度不仅会使灵敏度降低，而且会增加噪声，使测量信号变化较大。另外需要注意的是，在分析复杂样品尤其是存在气相干扰时，较高的温度有利于克服气相干扰。在实际测定中，应根据分析任务的需要来选择折中的原子化温度。

3. 观测高度的选择

和原子吸收一样，测定灵敏度随观测高度的变化而改变，如 As 随观测高度的增加，信号减小最为明显。观测高度太低时，石英炉的散射光将造成很高的背景读数，这会增加测量噪声。但过高的观测高度也会导致灵敏度及测量精度的下降。必须注意，由于燃烧器高度的标尺起点不同以及测定样品的基体不同，使用不同型号的仪器在测定各种样品中的不同元素时，应根据实际情况，通过条件试验确定最佳观测高度。在选择时千万别忘记扣除本底荧光值。

4. 载气流速的选择

在原子荧光测定中，通过载气流动将反应生成的氢化物载入石英原子化器中。如果载气流量过大，会对氢化物有稀释作用，使测定信号降低；如果载气流量太小，则不能在短时间内将氢化物带入石英炉，不仅使测量信号降低，测量信号峰也会拖尾。

此外，载气中的杂质成分对测定结果影响也较大，尤其是 O_2 等有荧光猝灭效应的气体成分（见表 6-4）。

表 6-4　载气成分对荧光强度的影响

载气	元素					
	As	Bi	Hg	Sb	Se	Te
纯氩气	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
99%Ar+1%O_2（体积分数）	0.89	1.43	0.96	1.43	0.90	0.90

注：①表中数据为相对荧光强度；②$NaBH_4$ 0.4%（质量体积分数）；载液为 3%（质量体积分数）HCl。

用纯氩气作载气，流量一般为 400～600 ml/min，但不同型号的仪器最佳流量也有差异，应通过条件实验进行选择。

当载气如氩气中含有 1% O_2 时，As、Hg、Se 和 Te 的灵敏度降低，而 Sb、Bi 的灵敏度几乎增加 50%，信号更平滑，且记忆效应明显减少。

5. 屏蔽气体流量

现在的石英炉原子化器一般均具有外屏蔽气，一般使用氩气屏蔽，它可以防止周围的空气进入火焰产生荧光猝灭，以保证较高及稳定的荧光效率。屏蔽气的流量对荧光强度的影响不是很显著，应在 600～1 600 ml/min 之间选择，一般可采用 1 000～1 200 ml/min，不同型号的仪器及石英炉的大小差异很大，应在刚刚能够起到屏蔽作用的情况下，增加 5～10 L/min 的流量。

6. 其他条件的选择

原子荧光测定仪中，信号的测量方式有峰面积法和峰高法，研究表明采用峰面积法有更好的测量精密度（*RSD* 约提高 1 倍），且工作曲线的相关系数也有所改善。对于基体成分简单的试样或对操作相当熟悉的工作人员一般选择峰面积测量方式；但在试样基体十分复杂时或者对于经验不足的工作人员应首先选用峰高测量。通过观察峰的形状，尤其是其是否敏锐、有无杂峰或拖尾峰，可以判断选择的测定条件是否合适、是否存在干扰。

此外，由于氢化物的传输及其原子化均需一定的时间，故为了获得最佳的信噪比，必须仔细选择读数延迟时间和积分时间。二者通常可选择 2～3 s 和 7～10 s。

7. 最佳氢化反应的条件

（1）反应介质：

对于处理后的样品必须在氢化物发生之前，将溶液调整到被测元素的最佳反应介质。例如在不同酸度下，荧光强度不同（见图 6-1）。如果在样品处理并定容后溶液已经处于最佳的反应酸度，被测元素也处于合适的价态，这当然是最好的情况。一般可参考表 6-5 选择反应介质并调整待测元素的价态。

表 6-5　原子荧光推荐的分析条件

		As	Bi	Ge	Hg	Pb	Sb	Se	Sn	Te
光电倍增管负高压/V		360～380	360～380	360～380	300～320	320～340	320～340	340～380	380	360～380
原子化温度/℃		800	800	800	0～300	800	850～900	900	850	800
高强度空心阴极灯电流/mA		60	30～60	60～80	30	60～70	60	60～80	70	60
载气（Ar）流量/（ml/min）		500	600	600	500	800	500	600	500	600
屏蔽气流量/（ml/min）		1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	1 000	900	1 200	1 000
还原剂 $NaBH_4$ 浓度（%，质量体积分数）	断续流动法	2.0	0.8	3.0	0.02～0.04	2.0	1.0	1.0	—	1.0
	间断法	0.7	0.4	1.0	0.005	1.0	0.5	0.5	0.7	0.05
还原剂进样量/ml	断续流动法	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	—	0.8
	间断法	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
读数时间/s		8～12.0	10.0～12.0	10.0	10.0	15.0	10.0～15.0	10.0～15.0	15.0	—
延迟时间/s		2.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	2.0	1.0	—
测定方式		标准曲线法								
积分方式		峰面积法或峰高								

（2）还原剂及其浓度：

在原子荧光的测定方法中，常用的还原剂是 $NaBH_4$ 或 KBH_4，其浓度对测量结果影响很大（见图 6-2）。不同元素有不同的最佳 $NaBH_4$ 浓度。除 As 外，其他 5 个元素在 $NaBH_4$ 为 0.4%左右时均可得到或接近最佳灵敏度。而 As 需要较高的 $NaBH_4$ 浓度（>1.0%），即使测量前用硫脲或抗坏血酸将 As（Ⅴ）预还原为 As（Ⅲ）也需使用大于 1.0%的 $NaBH_4$ 才能将 As（Ⅲ）还原为 AsH_3。

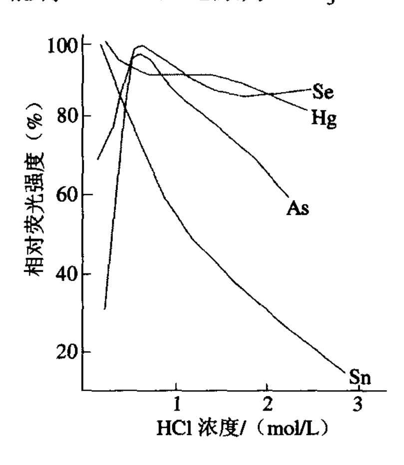


图 6-1　酸度与荧光强度的关系

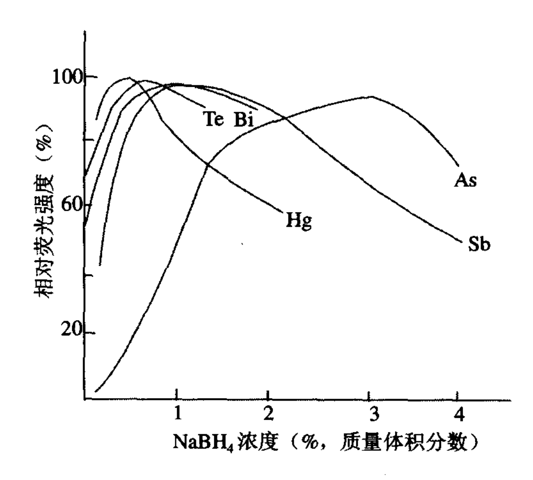


图 6-2　$NaBH_4$ 浓度与荧光强度的关系

当 $NaBH_4$ 浓度减少时，氩氢焰也减少，这样火焰发射及溅落引起的测量信号噪声减少，信噪比可得到改善。

表 6-5 是根据文献资料整理的原子荧光测定的推荐条件，由于使用的仪器型号不同，

这些条件也会有所变化，仅供参考。

6.5 干扰及消除方法

为了获得良好的测量精密度和准确度，除判别是否存在干扰及采取相应的消除干扰的措施外，还应注意：

（1）测定前需用标准溶液调整仪器的灵敏度，待读数稳定后再开始测定。

（2）大批试样分析中，每测定 10 个试样至少做一次标准校准，或用一个标准点校对漂移情况，以保证测定结果的准确性。

（3）在室温低于 10℃时，应注意延长 Sb（V）、As（V）的预还原时间，因此时还原速度较慢，延长预还原时间可以避免氢化反应不完全造成测定误差。

（4）尽可能使用优级纯试剂以减少空白，提高测定的准确度。

（5）用标准加入法检查基体效应的存在与否。

原子荧光法可能产生系统误差，这种误差可能由试样消解的方法引起，也可能由测定试样溶液中共存离子的干扰引起。所以，除了上述注意事项外，在原子荧光分析技术中，为了保证并提高方法的精密度和准确度，必须搞清楚测定中可能存在的干扰及消除干扰的方法。

6.5.1 干扰的分类

氢化物法中干扰的分类见图 6-3。

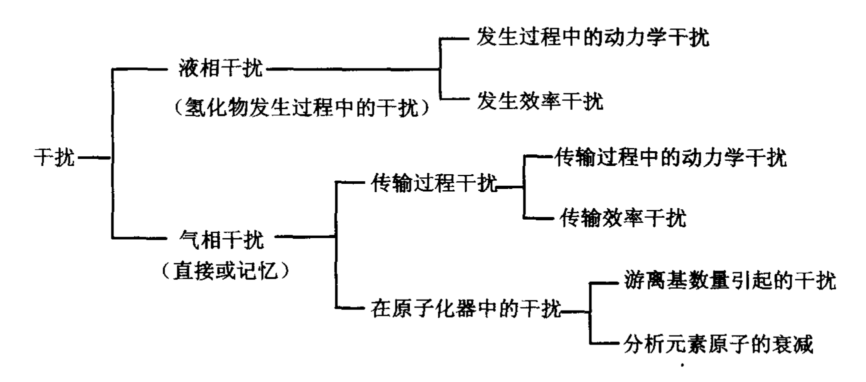


图 6-3 氢化物法中干扰的分类

1．液相干扰的产生

液相干扰产生在氢化物形成或形成的氢化物从样品溶液中逸出的过程中，它是由于氢化物发生速度的改变（发生动力学干扰）或者是由于发生效率的改变而引起的，即转化为氢化物比率的改变而引起的。而气相干扰则是氢化物传输过程中或在原子化器中产生的，可分为传输过程干扰和原子化器中的干扰。

传输过程中的干扰，发生在氢化物从样品溶液到原子化器的途中，包括分析元素氢

化物的传输速度（传输动力学干扰）和损失（传输效率的干扰）所引起的干扰。

原子化过程中的干扰，包括游离基（主要是氢基）数量及分析元素原子的衰减所引起的干扰，其中产生游离基干扰的原因是干扰元素争夺游离基使其不够用来使分析元素原子化，产生分析元素的衰减致使干扰元素加速了光路中游离的分析元素原子的衰减。

所谓“记忆性”干扰是指某种元素产生气相干扰之后，即使在以后的溶液中不含该元素，干扰也继续存在，即存在着“记忆”效应。Dedina 提出氢化物法干扰时做了较为系统和细致的分类，这种分类方法原则上也适用于氢化物发生-原子荧光光谱法。

2. 气相干扰的产生

气相干扰是由于挥发性的氢化物引起的，一般是指可形成氢化物的元素之间在传输及原子化过程中的相互干扰。

在氢化物发生-原子荧光法中，反应所产生的氢化物连同氢气通过电加热石英管，然后在石英管开口端形成氩氢焰，实际上原子化是在氩氢焰中进行的。用李·沃夫双线法对火焰温度的测量表明，在荧光最强处火焰温度不到 1 000 ℃，而且不管氢化物的离解能是多少，各种可形成氢化物的元素几乎都在同一高度有最强的荧光辐射，也就是氢基浓度最大的区域。这些事实表明在氢化物发生-原子荧光法中，氢基的存在仍然是原子化过程中的重要因素。随着观察高度的提高，不同元素的荧光信号逐步降低，降低的速度决定于该元素氧化物的离解能，这说明火焰上部周围空气中的氧积极地参与了化学反应。因而，从消除干扰的角度来看，在原子荧光法中应选择氢基最丰富的区域来进行分析，以避免气相干扰。

6.5.2 判别气相和液相干扰的方法

为了采用有效的干扰消除方法，首先应分清干扰是液相干扰还是气相干扰。

（1）同位素示踪法：Dedina 用示踪原子的方法来判别锡、砷、锑、铋、碲、铅、汞对硒的干扰。用 ^{75}Se 进行实验，加入硼氢化钠发生氢化物之后，样品溶液与清洗的去离子水一同转移至测定的小瓶中，然后测定其放射性，并计算出溶液中残留的 Se 含量。在另外的实验中将填有活性炭的塑料管代替原子化器装在发生器的出口处，然后用同样的方法测定活性炭吸收的 SeH_4 的放射性，由此计算出 SeH_4 发生量和含量。实验发现汞和铅不产生干扰，只有砷和铋产生液相干扰，锡、砷、锑、铋和碲产生很强的气相干扰。这种方法比较直观，但是由于使用了示踪原子，一般的实验室较难实现。

（2）双发生器法：郭小伟等人报道了一种用双发生器判别氢化物法中气相干扰的简易方法。将两个性能基本一致的发生器（A 和 B）的出口相连接再引入原子化器中，实验时分 3 个步骤：首先，在 A 发生器中加入被测元素 M 和共存元素 N，B 发生器中加入空白溶液，测得信号为 A_1；第二步，A 发生器加入被测元素 M，B 发生器中加入干扰元素 N，测得信号为 A_2；第三步，A 发生器加入被测元素，B 发生器空白溶液，测得信号为 A_3。根据测量的结果即可判断干扰属于气相干扰还是液相干扰，判断的准则见表 6-6。

表 6-6 判断干扰的原则

情况	实验结果	判断结论
1	$A_1=A_2=A_3$	N 对 M 无干扰
2	$A_3=A_2>A_1$	N 对 M 为液相干扰
3	$A_3>A_2>A_1$	N 对 M 为气相干扰
4	$A_1=A_2$；$A_3>A_2=A_1$	N 对 M 为气相干扰和液相干扰

6.5.3 消除干扰的办法

1. 液相干扰

（1）对于某些干扰元素加入络合剂是一种很好的消除干扰的方法，络合剂与干扰元素形成稳定的络合物，降低了它的氧化-还原电位，使硼氢化钠不能将其还原为元素态（或减少还原的程度），从而有效地消除了干扰（见表 6-7）。

表 6-7 氢化物法中一些消除干扰的实例

测定元素	干扰元素	加入试剂
Bi	Ni	EDTA
As	Ni	KCNS
Te	Cu，Au	硫脲
Bi	Cu	硫脲
Bi	Cu	KI
Sn	Cu，Ni，Fe	硫脲-抗坏血酸
As	Ni，铂族元素，Cu，Co，Ni 等	1,10-邻菲罗啉或氨基硫脲，8-羟基奎啉
As、Se	Cu，Co，Ni，Fe	EDTA

（2）由于溶液中细小的金属沉淀会产生较严重的干扰，适当地增加酸度可以加大金属微粒的溶解度，从而较好地克服某些金属元素的干扰。与此同时，硼氢化钠还原反应的电位强烈依赖于 pH 值，酸度低时，可以被还原的元素较多，引起的干扰也比较严重。

（3）适当降低硼氢化钠（硼氢化钾）的浓度。在氢化物发生的过程中，硼氢化钠的浓度越大越容易引起液相干扰。因此，应尽可能采用较低的硼氢化钠浓度，而不是像有些文献所介绍的采用增加硼氢化钠浓度的方法。例如在柠檬酸存在的情况下，采用较低浓度的硼氢化钠溶液可以完全消除镍对硒的干扰。

（4）加入氧化-还原电位高于干扰离子的元素往往可以减慢干扰元素金属的生成速度，从而克服这些金属离子的干扰。如：10 倍于硒含量的铋对硒的测定产生干扰，但是在三价铁盐存在的介质中，铋的允许量可大大提高。三价铁盐同样也可以减少铜及镍对其他可形成氢化物元素测定的干扰。

（5）改变氢化物发生的方式是克服氢化物法中液相干扰的重要途径。例如采用的断续流动法，比以前常用的间断法产生氢化物时的液相干扰要少得多。随着技术的更新与

氢化物发生-原子荧光法的结合，氢化物法甚至有可能用来测定纯铜及纯镍中可形成氢化物的元素。

（6）通过化学反应改变干扰元素的价态。如有报道用羟胺或肼将高价硒还原为零价，即元素态硒，而消除其干扰。这类方法也可用于气相干扰的消除。

（7）分离干扰元素。在分析样品中被测元素含量很低或共存元素较复杂的情况下，可以考虑分离与富集的方法。例如海水或废水中微量砷的测定，可以用氢氧化铁沉淀的方法来捕集砷，从而富集并与共存元素分离，也可用离子交换树脂来进行分离。

2. 气相干扰的消除

消除气相干扰总的指导思想应当是：

（1）在干扰元素的氢化物未发生之前，设法不让其转化为氢化物（或推迟它的发生）。

（2）一旦发生干扰，在传输过程中应减少其传输速率，或在传输动力学上做文章。

（3）进入原子化器时，应当充分地供给氢基以保证被测元素的原子化不受干扰元素的影响，同时应防止测定原子浓度的衰减。

氢化物发生阶段

可以采用一些克服液相干扰的措施，使干扰元素（可形成氢化物的元素）不能转化为氢化物或减慢它的发生速度。例如用铜盐克服硒对砷的干扰，在铜盐存在时，硒化氢几乎不产生，因而也就不存在气相干扰。

氢化物传输阶段

在传输阶段，即氢化物发生后到进入原子化器这段时间内可能采取的措施主要有：

（1）让发生的氢化物通过一个气相色谱柱，设法将干扰与分析元素分开，使二者进入原子化器的时间不同，被测元素能够比干扰元素提前进入原子化器，干扰就有可能避免。

（2）各种氢化物的热稳定性并不相同，对传输管道的某一段进行适当加热，将某些干扰元素的氢化物分解。

（3）设法找到一种可以破坏或吸收干扰元素氢化物而又不影响分析元素的溶液，发生的氢化物鼓泡通过此溶液后干扰元素就可被分离。例如，锑对砷的干扰可用高锰酸钾溶液吸收 SbH_3 来消除；用二氯化汞溶液吸收 AsH_3 来消除它对锗的干扰均属此种类型。

原子化阶段

在原子化阶段主要是要保证被测元素的充分原子化，并在最大程度上减少原子浓度的衰减。

要保证被测元素的充分原子化，可以通过提高原子化器的温度以及选择最佳的原子化条件来实现。例如在采用 ICP 作为原子化器的氢化物发生-原子荧光法中，各种氢化物元素之间的干扰大大减少。氩氢火焰的温度并不高，氢化物的原子化与氢基的存在有关，因而必须仔细研究火焰各部位氢基的浓度，选择最佳部位（即氢基最多处）来进行原子荧光分析，根据我们的工作经验，一般仪器的这个最佳部位在石英管管口 6～8 mm 处。

原子浓度的衰减有可能通过两个途径，一是与气相中的氧等成分生成氧化物或其他化合物，其次为氢化物元素之间形成化合物。

随着离开石英炉口的距离越远，由于大气中的氧渗入火焰，氢化物元素形成氧化物

的可能性极大。氢化物衰减的速度决定于该元素氢化物的离解能，这就证明氧化物的形成是原子浓度衰减的重要原因之一，在实际工作中应加以注意。

6.6 原子荧光测定中应注意的一些问题

1. 空白的影响

由于原子荧光法灵敏度很高，因此有效地消除空白的影响是实验成败的关键之一。我们发现，在按照标准或统一方法规定的加入 $KMnO_4$ 或 $KBrO_4$ 消解试样后测定汞时，空白值信号往往高于工作曲线的中间浓度荧光信号。为了克服空白值的影响，应做到：

（1）认真洗涤器皿，最好用热的 1+1 硝酸荡洗后再用水洗净。

（2）为了防止汞挥发损失，凡是标准方法中使用 $KMnO_4$ 的都改为 $K_2Cr_2O_7$，因 $KMnO_4$ 不易购到优级纯试剂，提纯也比较困难，其中汞空白较高；而 $K_2Cr_2O_7$ 既有优级纯试剂，也有保证试剂，而且汞的空白也较低。

（3）其他试剂如 NaOH、HCl、HNO_3 等也必须使用优级纯试剂。原子荧光试剂一定要专用，即使同一批购入的相同品级的试剂，当一瓶使用完后，更换新一瓶试剂时，必须重新制作工作曲线。

（4）注意实验室气氛的影响。

（5）当发现实验中空白较高又找不到原因时，应至少做 6 份空白，经统计剔除后取均值扣除空白。

2. 干扰的判断及试样前处理的必要性

一般测定地表水、饮用水等基体简单的试样时，不会有干扰，但即使纯净水也必须进行消解，因为地表水和饮用水中 Hg、As、Se、Sb 等会以不同形态、不同价态存在，水样经消解后与标准溶液形态相同，其氢化物发生过程相近，这样才不会引入测量误差。

在测定基体复杂的试样时，应首先进行加标回收，从而判断是否存在干扰。因为原子荧光测定大都使用标准曲线法定量，在不确定是否存在干扰时，往往会导致实验失败。若存在干扰，可使用本章 6.5 节中所述的方法消除，或者使用标准加入法定量。

3. 荧光信号波动性较大

（1）如果光电倍增管使用电压过高，暗电子发射影响较大，导致荧光信号波动。此时可适当加大灯电流，由于使用脉冲供电，灯电流稍大不会对谱线纯度有明显影响。原则是当检测信号能满足要求时，尽量使用小的光电倍增光电压来减少噪声。

（2）原子化器上方安装排气扇的高度和排气扇的功率往往也会对荧光信号的重现性产生影响。尤其是集气口距原子化器较近或排风扇功率过大时，这种影响十分明显，可做适当调整。

（3）使用的载气纯度不够或使用流量过大，不仅会影响测定灵敏度，还会导致信号波动性变化，如果氩气中 O_2 含量达到 1%时会导致 Hg、As、Bi、Sb 等灵敏度至少降

低约 5%。

4. 测定的试样要保持适当的酸度

$NaBH_4$ 或 KBH_4 都是强还原剂，必须在 0.5%～1%的 NaOH 或 KOH 的碱性介质中才能稳定保存，且必须避光才能稳定。如果发现混浊，可经热 HNO_3 浸泡并洗净的玻璃沙漏斗过滤，用洁净的试剂瓶承接后仍可继续使用。

如果遇到做不出工作曲线，高浓度的标准点荧光信号也很微弱，水样也没有荧光信号的问题，这可能是因为还原剂 $NaBH_4$ 是 0.5%～1%的碱介质，而过去水样酸化至 pH≤2，现在（HJ/T 91—2002）《地表水和污水监测技术规范》要求酸化至 1%酸度，即使如此，也刚能中和 $NaBH_4$ 的碱性，$NaBH_4$ 只有在一定的酸介质中才能起到还原作用。在标准系列制作时，也一定要加酸，否则使用标准溶液的酸度即使为 1%，分取标准系列并定容后，酸度大大减小，不能足以中和 $NaBH_4$ 的碱性而使试液保持酸性，因此待测成分不能被还原成氢化物，当然也不可能产生荧光信号。

5. 关于汞的测定

原子荧光法是测定痕量汞的最佳方法，测汞的标准方法（GB 7468—87）冷原子吸收法除水分吸收 253.7 nm 分析线外，实验室常用的 MIBK、$CHCl_3$、CCl_4 等有机气体也对 253.7 nm 线产生吸收。因此除和原子荧光法相同的试剂空白、器皿沾污使测定结果偏高外，前述因素往往不可忽视。在原子荧光法中，石英炉的温度对汞测定的灵敏度和精度影响较明显。在各仪器厂家的使用说明书中都主张用冷原子荧光法测汞，即石英炉不必加热，其目的是提高测定灵敏度。但在实际使用中，尤其是痕量汞的测定中，往往数据的重现性即测量精度往往比灵敏度更为重要。当使用 800～900℃的炉温时，记忆效应小，测量精度明显提高，但灵敏度降低约 5 倍；当使用 300℃的炉温时，不仅灵敏度未发现明显降低，而测量精度明显提高。因此建议汞的测定条件为（仪器型号不同也会有差异）：灯电流 30 mA；光电倍增管负高压 300～320V；石英炉温度 300～800℃；载气流量（Ar）0.6 L/min；屏蔽气体流量（Ar）1.0 L/min；$NaBH_4$ 浓度 0.2%～0.4%；$NaBH_4$ 进样量 0.8 ml；读数时间 10 s；延迟时间 1 s；以峰高或峰面积测量。

6. 初学者应使用峰高测量

目前的原子荧光仪器都有峰高和峰面积测量两种功能。一般来说，使用峰面积测量精度较好，是常用的测量手段。但对于基体复杂的试样或者对选择的测量条件没有充分把握时，应首先使用峰高测量。只有峰形尖锐、无毛刺等杂峰或拖尾峰才能说明测量条件选择合适，当出现干扰峰或拖尾峰，甚至峰形平缓时，用峰面积测量会出现较大的测量误差。因此，初学者应首先使用峰高测量，测量基体复杂的试样时也应首选峰高测量。

7. 标准系列的使用与处理

在原子荧光测量中都使用标准曲线法定量。经常有人问到是否每次测量都必须重新配制标准系列，回答是视具体情况而定。当重新更换酸类、碱类或 $NaHB_4$ 试剂时必须重

新配制标准系列，一般情况下用原来的标准系列即可，不一定每次都要做标准曲线。只需在测定试样时，每测 10 个试样加测 1～2 个标准即可，发现荧光信号变化超过 20%时要重新测量标准系列，否则只需将标准系列做修正即可。例如：发现荧光信号降低了 10%，只需将试样的荧光信号扣除 10%后用原来的标准系列定量。

（1）将标准系列的酸度适当提高，可使用 1 个月以上；

（2）测试样时带不同的标准，保持标准系列消耗均衡；

（3）原子荧光测量的都是剧毒重金属，每次配制标准系列既浪费试剂又污染环境；

（4）当标准系列废弃时，先调至微碱性，再加入硫化钠固定，砷、汞的硫化物溶度积很小，不会对生态环境造成影响。

8. 不同价态和形态的测定

在不同价态的元素中，原子荧光法使用 $NaHB_4$ 还原时只能测定低价态的成分，如 As^{3+}、Se^{4+}等，因此在测定总量时必须先用硫脲或抗坏血酸先将高价态部分预还原成低价态。如果不经还原且试样也未经消解等前处理，直接测量的是 As^{3+}、Se^{4+}等低价态部分，再从总量中减去可得到高价态部分，因此原子荧光法可做不同价态的分析，但必须注意，试样不能经过消解等前处理过程。

此外，自然环境中的汞、砷除以无机形态存在外，还有甲基汞、乙基汞等烷基汞以及甲基砷、二甲基砷等有机形态，且以有机形态存在的这些重金属毒性远远高于无机态。20 世纪 60 年代日本的水俣病就是摄入烷基汞所致。在形态分析方面作者已经有论述，可参考《环境监测新技术》（化工出版社，2004）第 4 章的 4.5 节形态分析相关部分。例如：在 50 ml 水样中加入缓冲溶液使 pH≈6，通入氩气向溶液中注入 1.2 ml 4% $NaHB_4$ 溶液，约 6～10 min As^{3+}转变为 AsH_3 用原子荧光法测定。此反应后 pH≈8，再加入 6 ml 6 mol/L HCl，在 10 min 之内分三次加入 6 ml 4% $NaHB_4$，使 As^{5+}气化，同时甲基砷和二甲基砷也被还原为相应的有机砷化合物，并被氩气带出，经液氮冷却的 GC 填充柱捕集后再加热，根据其沸点不同，用原子荧光法分别测定不同形态的砷化合物。

同样按 GB/T 14204—93 中的规定用巯基棉富集水样中的烷基汞后，用 HCl 和 NaOH 溶液解吸，再经消解处理后可用原子荧光法测定烷基汞，而不必再用甲苯萃取 GC-ECD 测定，这一方法测定效果比 GC-ECD 法更好，且不用甲苯等有毒试剂。

9. 共存成分干扰的判断

在测定基体复杂的试样时，首先应判断是否存在基体干扰，再按本章 6.5 节所述方法分类看是气相干扰还是液相干扰。最简单的方法是用加标回收观察是正干扰还是负干扰，若存在干扰应采取相应的方法加以消除（见本章 6.5 节）。在不能确定是否存在干扰的情况下进行样品测定，往往会得出错误结果。

有人认为质控样测的很好，且平行双样精度也较好，就说明不存在干扰因素，这是十分错误的。因为干扰因素同样会影响平行双样，系统偏高或偏低的结果不会影响测量精度。此外，质控样都是用纯水配制的纯试剂，不存在基体干扰，因此单以质控样是否准确来判断实际试样的准确度是不够完全的。

10．超痕量成分的测定

原子荧光法本身灵敏度很高，一般试样经前处理后通常不必再浓缩，但有的试样待测成分含量极低，需经浓缩后再测定，表 6-8 列出了文献报道的一些浓缩方法，可供参考。

表 6-8　原子荧光法中的分离富集方法

测定元素	试样	分离富集方法	方法性能
As	饮用水	APDC-MIBK 萃取（pH=4）分离，$NaBH_4$溶于乙醇中	*DL*=2.8ng；*RSD*=4.4%
As	锑精矿	KI-苯萃取分离，消除大量 Sb 的干扰，As（III）反萃至水相在 20%HCl 中测定	线性范围为 0～0.4μg/ml
As	地面水	H-121 离子交换树脂分离吸附，pH=9.5，解吸酸为 2.0mol/L HCl	*DL*=0.01μg/L；*RSD*=6.9%
As/Se	煤浸取液	$La(OH)_3$共沉淀分离，连续流动氢化物发生模式	As、Se 的 *DL* 分别为 25 和 10ng/g
As	空气	用 10%聚乙烯氧化吡啶-甘油浸渍过的滤纸过滤吸附采集	—
Hg	地面水	H-188 离子交换树脂分离富集，吸附 pH 1～5，解吸介质为 2.0～4.0mol/L HCl	*DL*=0.002μg/L；*RSD*=5.59%
Hg	硝酸银试剂	利用 KBr 与 Hg(II)形成 $HgBr_4^{2-}$络离子而与 AgBr 沉淀分离	*DL*=0.1ng/g
颗粒态 Hg	大气	微石英滤纸捕集 0.3 μm 的粒子态汞	*DL*=2×10^{-5}μg/m^3；*RSD*=2.6%
Se	饮用水、湖水	DDTC-TBP 萃取分离 $NaHB_4$溶于 DMF 中	*DL*=0.018ng；*RSD*=2.7%
Se	纯铜	利用 8-羟基喹啉沉淀分离基体铜测滤液中的 Se	—
Se	土壤、底质、粮食、蔬菜等，工业及生活废水	通过巯基棉有效吸附 Se(IV)，在 1mol/LHCl 中，Cu(II)、Pb(II)、Ni(II)和 Sn(II)等不被吸附。所吸附的 Ag(I)、Bi(III)和 Sb(IV)等可用 NaCl 饱和的 4 mol/LHCl 定量洗脱	适用于具有大量基体干扰的环境样品
Te	自来水、湖水	在 4mol/ L HCl 介质中用 DDTC-TBP 萃取分离，用冰乙酸调节有机相酸度为 pH 2.5，$NaHB_4$溶于 DMF 中	*DL*=0.017ng；*RSD*=4.9%（浓缩达 100 倍）
Te	环境及农业样品	巯基棉分离富集	*DL*=0.09ng
Se/Te	高纯铜	$Fe(OH)_3$共沉淀分离，pH 为 3.3～3.7	—
Se	岩矿	巯基棉分离富集	*DL*=0.05 μg/g
Se/Te	岩矿	巯基棉分离富集，吸附介质 1.2mol/ L HCl，用(1+1)HNO_3消解巯基棉	Se、Te 的 *DL* 分别为 0.000 8 和 0.000 6 μg/ml
Se/Te	水系沉积物	采用自制的双管热解炉，通过溴化物热解分离 Se、Te，酸吸收后测定	Se、Te 的 *DL* 分别为 0.48 和 0.31 ng

由于在浓缩待测成分时，所用试剂的空白也得到高倍浓缩，因此在浓缩实验中，至少需带 2 个以上空白，以防止扣除空白时发生错误。

11．标准曲线相关系数的使用

由于仪器的智能化发展，原子荧光等各种仪器都有浓度直读，其软件设计原理都是利用工作曲线的相关系数。如果相关系数 $r<0.999$ 则计算结果会产生较大误差。过去要求曲线的 $r\geq0.999$ 是不够合理的，因为原子吸收和原子荧光等离子发射光谱与气相色谱、离子色谱等都在气体或液体流动中完成测量，这点与分光光度法差别较大，往往不能都保证 $r\geq0.999$。因此在（HJ/T 91—2002）《地表水和污水监测技术规范》中规定了

当 r<0.999，可用比例法处理数据。

在实际工作中不能完全依赖仪器的浓度直读，将标准曲线用手工法进行回归，如果相关系数 $r \geq 0.999$ 才能使用浓度直读。且目前有的仪器有自动舍去不成线性标准点的功能，以满足线性关系的指标，实际工作中必须充分注意，用手工回归与仪器比对后，往往会发现类似的问题。

6.7 原子荧光法在环境试样测定中的应用

在《水和废水监测分析方法指南》（下册）第五章中，登载了李国刚、齐文启编写的氢化物发生-原子荧光光谱法在水原分析中的应用，其中列举了除水和海水外，还有空气、土壤、人发、指甲、尿、茶叶、固体废物、沉积物等应用实例，仅供参考（文献省略）。

目前原子荧光法已在单元素测定、多元素联合测定、价态分析中得到了广泛的应用，且水利部已颁布原子荧光法测定汞、砷、硒等的一系列标准方法，标准号为 SL 327.1～4—2005。在其他方面的应用具体可参见表 6-9。

表 6-9　原子荧光法在单元素测定中的应用实例

分析元素	样品	还原剂	光源	方法要点
As	自来水、河水、矿区水	KBH_4	EDL	以硫脲（TU）-抗坏血酸（Vc）作预还原剂
As	饮用水	$NaBH_4$-乙醇	EDL	以 APDC-MIBK 体系萃取分离，有机相中发生 AsH_3，DL 降至 10^{-9}g
As	地表水	KBH_4	HICL	树脂富集，DL=0.01ng/ml
As	矿泉水	KBH_4	HICL	原子荧光法
As	空气	KBH_4	EDL	用 10%聚乙烯氧化吡啶-甘油浸渍过的滤纸过滤吸附采集
As	土壤	悬浮液氢化物发生法	—	DL=0.33μg/g
As	土壤	KBH_4	EDL	HNO_3-$HClO_4$-H_2SO_4 消解试样，HNO_3-$HClO_4$ 溶样
As	固废物浸提液	KBH_4	HICL	详细研究了测定条件及干扰情况
As	人发	KBH_4	EDL	HNO_3-$HClO_4$ 消解试样
As	人发	—	—	微波消解试样
As	茶叶	—	—	DL=0.75 ng
Bi	水	KBH_4	HICL	断续流动法发生 BiH_3
Bi	地质样品	KBH_4	EDL	HCl-HNO_4 溶样；在 10%(1+3)硫-磷混酸中测定
Cd	海水、自来水	四乙基硼氢化钠	—	DL=0.2ng/ml
Cd	饮用水	KBH_4	—	DL=8pg/ml
Cd	饮用水	四乙基硼氢化钠	—	DL=0.023ng/ml
Ge	水系沉积物	—	HICL	测定介质 20% H_3PO_4
Ge	地化样品	KBH_4	EDL	HF-HNO_3-H_3PO_4 消解样品 As 对 Ge 信号抑制源于气相干扰
Ge	地化样品	KBH_4	HCL	H_2SO_4-H_3PO_4-HNO_3-HF 分解样品
Ge	人发	KBH_4	HCL	HNO_4-H_3PO_4-H_2O_2 分解样品
Hg	矿泉水	$SnCl_2$	HICL	以 H_2SO_4 酸化水样，以 KBr-$KBrO_3$ 使 Hg 转化为 Hg(II)，以盐酸羟胺还原过剩的氧化剂
Hg	地表水	$SnCl_2$	HICL	树脂富集，DL=0.002ng/ml

分析元素	样品	还原剂	光源	方法要点
Hg	水样底泥	$SnCl_2$	—	冷原子测汞仪测定
Hg	水化探样品	KBH_4	EDL	1∶1 王水消解化探样，水样以 H_2SO_4-$KMnO_4$ 消化后，用 10%盐酸羟胺除去过剩的 $KMnO_4$
Hg	化探样品	KBH_4	EDL	1∶1 王水消解试样
Hg	大气	KBH_4	EDL	以微石英滤膜捕集粒子态 Hg，滤膜剪碎后以 1∶4 王水消解，测定介质 10%HCl
Hg	人发、茶叶、桃叶	$SnCl_2$	EDL	HNO_3-$HClO_4$ 消解样品，以 5% $KMnO_4$ 转化成 Hg(II)，10%盐酸羟胺还原过剩的 $KMnO_4$，在 2.3 mol/L HNO_3 介质中测定
Hg	人发、尿、指甲	KBH_4	EDL	以 HNO_3-$HClO_4$ 消解试样，测定介质为 10%（4+1）HNO_3-$HClO_4$
气 Hg	空气	$SnCl_2$	—	巯基棉富集，冷原子荧光仪测定
Hg	土壤	$SnCl_2$	—	HNO_3-HCl 分解试样，冷原子荧光仪测定
Pb	水系沉积物	$(NH_4)_2S_2O_8$-酒石酸体系	EDL	*DL*=0.53 ng，酒石酸抑制 Fe、Cu 等的干扰
Pb	水系沉积物	HCl-$K_3Fe(CN)_6$-KBH_4 体系	HCL	*DL*=8.89ng/ml
Sb	废水	Zn 粒或 $NaBH_4$	EDL	*DL* 分别为 0.5 和 1.0 ng
Sb	岩矿	KBH_4	HCL	（1+1）王水消解试样，20% HCl 测定介质
Sb	固废物浸提液	$NaBH_4$	HICL	详细研究了干扰情况，优化了测试条件
Se	饮用水、湖水	$NaBH_4$ 溶于 DMF 中	EDL	DDTC-TBP 萃取分离，测有机相中 Se，*DL*=0.018ng
Se	矿泉水	KBH_4	HICL	水样以 HNO_3-$HClO_4$ 消解，在（1+1）HCl 介质中测定
Se	水样	KBH_4	EDL	水样以 HNO_3-$HClO_4$ 消解，3.2mol/L HCl 介质测定
Se、Te	水系沉积物	KBH_4	EDL	利用在 NaBr 存在下于 1 250℃的热解炉中生成 Se、Te 的溴化物，通空气使被 H_2SO_4 液吸收，避免了 Cu、Bi、Au、Ag、Pt 等干扰
Se	沉积物土样、河水、动植物样	—	EDL	加 Fe^{3+}抑制 Cu、Ni 干扰 *DL*=0.13ng
Se	化探样	KBH_4	EDL	HNO_3-$HClO_4$ 溶样，1mol/LHCl 为测定介质加 1mg/ml Fe^{3+}抑制干扰
Se	土壤、植物样	KBH_4	EDL	HNO_3-$HClO_4$ 消解试样在 22%HCl-13% $HClO_4$ 中测定
Se	土壤、水样、生物样	—	—	加 Fe^{3+}消除干扰，*DL*=0.34 ng/ml
Se	土壤标样、水样、生物样	—	EDL	Fe^{3+}抑制 Cu、Bi 干扰
Se	土壤	KBH_4	EDL	（3+2）HNO_3-$HClO_4$ 消解土样
Se	固废物浸提液	$NaBH_4$	HICL	优化了测定条件
Se	中草药	—	EDL	（3∶2）HNO_3-$HClO_4$ 消解样品
Se	海水、动植物	—	—	加 HBr 蒸发分离消除基体干扰
Se	煤飞灰、海水动物样	—	EDL	间断氢化物发生法 *DL*=0.27 ng
Se	血浆	—	—	*DL*=0.14ng/ml
Se	人血	—	—	加入 HCHO 破坏 NO_2^- 消除干扰
Se	红细胞膜结合 Se	KBH_4	HICL	采用改进的 Froman 氏等的分子筛琼脂糖凝胶分离制备红细胞膜，*DL*=0.72ng
Se	动物样	—	EDL	加 Fe^{3+}抑制干扰，*DL*=0.13ng

分析元素	样品	还原剂	光源	方法要点
有机 Se	生物样	—	—	48%HBr+0.01mol/L Br_2 于 122℃处理 90min 分离富集
Se	头发、血样	KBH_4	EDL	（4+1）HNO_3+$HClO_4$ 溶样，16% HCl 介质中测定
Se	水样、食品生物样	$NaBH_4$	HICL	（4+1）HNO_3+$HClO_4$ 溶样，2mol/L HCl 中，使 Se(VI)→Se(IV)，以 1%K_3 Fe(CN)$_6$ 为掩蔽剂消除许多重金属的干扰
Sn	地质样品	KBH_4	EDL	Na_2O_2 熔融分解样品，取部分上清液中和酸化，硫脲-抗坏血酸预还原
Te	水样	$NaBH_4$	EDL	在 4mol/L HCl 中用 TBP 萃取，冰乙酸调节有机相酸度（pH 2.5）；*DL*=0.017ng
Te	环境样农产品样	—	EDL	巯基棉分离富集，*DL*=0.09ng/ml
Te	生物样	—	EDL	三氯乙酸处理样品；*DL*=0.1ng/ml
Te	化探样品	KBH_4	EDL	加大称样量，以 $HClO_4$-HNO_3 溶解，在 5mol/L HCl 中使 Te(VI)→Te(IV)加 Fe^{3+}抑制 Cu、Co、Ni、As、Sb、Bi 的干扰
Zn	—	测 Zn 专用 $NaBH_4$	—	0.12mol/L HCl 介质中加入 Zn 信号增强剂

目前我国有不少厂家生产了多种原子荧光测定仪，由于原子荧光干扰较少，很容易实现多元素同时测定（见表 6-10）。原子荧光法在价态分析中的应用见表 6-11。

表 6-10　原子荧光法在多元素同时测定中的应用实例

分析元素	样品	还原剂	光源	方法要点
As/Hg	食品	$NaBH_4$	HICL	用 HNO_3-$HClO_4$(4∶1)消化样品，硫脲-抗坏血酸预还原，3mol/L HCl 中测定
As/Hg；Se/Sn	水样	$NaBH_4$	EDL	样品经 0.45μm 滤膜过滤，H_2 由气罐提供，500 倍时相互间无干扰，四道系统
As/Sb	地质样品	KBH_4	EDL	1∶1 王水消解试样，5%酒石酸定容，以硫脲-抗坏血酸预还原，加 Fe(III)抑制干扰
As/Sb；Bi	化探样	KBH_4	EDL	饱和 $KClO_3$-HCl 体系溶样，避免了残余 HNO_3 对 TU 的影响
As/Sb；Bi	化探样	KBH_4	HICL	新配王水消解试样，硫脲-抗坏血酸预还原；在(1+1)HCl 中联测 As/Sb，单测 Bi
As/Sb	植物样	—	EDL	双道 AFS，*DL* 分别为 As 1.2 ng、Sb 0.2ng
As/Sb；Bi/Hg	水系沉积物	KBH_4	EDL	新配（1+1）王水溶样，5% HCl 定容，Bi/Hg 直接联测，As/Sb 用硫脲-抗坏血酸预还原并加 Fe^{3+}后联测
As/Sb；Bi/Hg	水系沉积物；土壤标样	KBH_4	HCL	（1+1）王水溶样，15%王水为测定介质，As/Sb 用硫脲-抗坏血酸预还原后联测，研究了同测元素间的干扰情况
As/Se	煤浸取液	—	—	La(OH)$_3$ 共沉淀分离，连续流动氢化物发生模式
As/Se	水标样	—	HCL	全自动连续氢化物发生装置
As/Se Sn/Hg	天然水，海水	—	EDL	*DL* 分别为 As 0.04、Se 0.1、Sn 0.08 和 Hg 0.1ng/ml
Bi/Hg	化探标样	KBH_4	EDL	王水溶样，加 $K_2Cr_2O_7$ 稳定 Hg(II)
Bi/Te	土壤	KBH_4	EDL	HNO_3-$HClO_4$ 溶样，测定介质 6mol/L HCl
Se/Te	岩矿样	KBH_4	EDL	(1+1)HNO_3-H_2SO_4 溶样，巯基棉分离富集，*DL*=0.05 μg/g
Se/Te	岩矿样	KBH_4	EDL	HCl-HNO_3-$HClO_4$ 体系溶样，巯基棉分离富集，在 20% HCl-5% HNO_3 中测定

表 6-11　原子荧光法在价态分析中的应用实例

分析元素	样品	还原剂	光源	方法要点
As(III/V)	水样	KBH_4	EDL	在 pH 5.6～6.0 时测 As(III)；在 2mol/L HCl 中用硫脲-抗坏血酸将 As(V)预还原为 As(III)，测总 As，二者之差为 As(V)含量
As(III/V) Sb(III/V)	水样	—	—	pH3.2 时测 As(III)和 Sb(III)；2.4mol/L HCl 中，用 5%KI 预还原，测总 As 和总 Sb
As(III/V) Sb(III/V) Se(IV/VI)	河水、废水	$NaBH_4$	EDL	用 HAc-NaAc 缓冲液控制 pH5.0 和 5.5 时测 As(III)和 Sb(III)，2 mol/L HCl 时测 Se(IV)；加 KI-抗坏血酸还原后测总 As 和 Sb；6 mol/L HCl 沸水浴煮沸后测总 Se
HgS	土壤、河流沉积物	$SnCl_2$	汞灯	用饱和 Na_2S 选择性浸取 HgS，研究了土壤 HgS 垂直分布情况
Sb(III/V)	水样	KBH_4	EDL	pH 4.8～5.2 测 Sb(III)，在 2 mol/L HCl 中，用硫脲-抗坏血酸预还原后测总 Sb，差减后得 Sb(V)，*DL*=0.1ng/ml
有效态 Se/总 Se	土壤	KBH_4	EDL	去离子水提取有效态 Se，以 $HClO_4$-HNO_3(1∶3)消解土样，加 6mol/L HCl 煮沸 1min 后测总 Se，测定介质为 3 mol/L HCl；加 Fe^{3+}有效地抑制或降低了 Cu、Bi 和 Ni 等的干扰
Te(III/V)	饮用水	—	—	碱性氢化物发生模式，*DL*=0.1 ng/ml

第七章　电感耦合等离子体发射光谱法

电感耦合等离子体发射光谱法（Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry，简称 ICP-AES）是 20 世纪 60 年代提出，70 年代迅速发展起来的一种新型无机元素分析方法，可用于 70 多种元素的定量、半定量及定性分析。其基本原理是采用高频电能通过电感（感应线圈）耦合到等离子炬（由于正负电荷相等而得名）得到外观上类似火焰的高频高温放电光源（ICP），待测样品溶液经进样系统导入雾化器从而形成气溶胶并在氩气载带下进入等离子炬，在等离子炬产生的高温下气溶胶中的元素被电离激发，由于不同的元素有不同的能级结构，因而发射出各自的特征谱线，且由于谱线强度与浓度成正比函数关系，因而可以通过光电转换器件将各谱线强度信息转换为电信号进行测量从而实现各种元素的定量、半定量及定性分析。

7.1　ICP-AES 的性能特点

（1）可分析的元素范围广。原则上全部金属元素和部分的非金属元素都可分析。由于非金属元素的第一共振线的波长处于真空紫外区（10～200 nm），因此在测定非金属元素时需要用真空光谱仪或通气赶除空气的光谱仪进行测定。

（2）检出限低。ICP 具有良好的检出限，多数元素在μg/L 级。这是因为 ICP 炬的中心通道内温度较高，气溶胶在通道内经历时间较长，又处在无氧环境中，能充分去溶、蒸发、电离和激发。

ICP 的检出限与采用的仪器和实验条件有关。各个实验室的 ICP 的检出限会有所不同，甚至会有数量级的差别。

检出限的测定方法是测量分析线波长位置的空白信号值。共测定 10 次。

按照式（7-1）计算出标准偏差 S_B：

$$S_B = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(\bar{x}_B - x_i)^2}{n-1}} \qquad (7\text{-}1)$$

式中：$\bar{x}_B$——空白信号平均值；

x_i——每次测量值；

n——测量次数。

取一个适当浓度的分析元素标样，使分析线信号为空白信号的 10～50 倍，测量分析线信号，共测定 10 次，按式（7-2）计算检出限：

$$C_L=3S_B \cdot C_A / X_A \qquad (7\text{-}2)$$

式中：S_B——标准偏差；

C_A——标样浓度，mg/L；

X_A——净信号平均值（测量平均值－空白平均值）；

C_L——检出限，mg/L。

通过以上方法测得的检出限，也称仪器检出限，是一种在理想状态下的检出限。在实际工作中，采用测定限更为合适。测定限的定义是位于光滑的非结构背景上的谱线，其净信号的相对标准偏差为10%时的相对浓度，一般为检出限的5倍。

（3）精密度高。ICP-AES 具有良好的精密度，当分析物浓度大于 100 倍检出限时，相对标准偏差在 0.5%～3%的范围内。这是因为 ICP-AES 采用蠕动泵进样，减少了样品溶液的表面张力和粘度的变化而引起的提升速率的变化，从而达到良好的精密度。

（4）准确度高。目前，在多数情况下，采用多谱线分析，或通过软件的数据处理系统，样品的相对误差不大于 10%。在痕量分析中光谱干扰会严重危及分析准确度，这时需要分析人员更仔细的操作和丰富的谱图分析能力。

（5）动态线性分析范围宽。由于供选择的波长多。每个元素都有好几个灵敏度不同的波长可选择，因此 ICP-AES 工作曲线的线性范围可达到 4～6 个数量级，有很宽的分析范围，可同时进行常量、微量和痕量元素分析。

（6）多元素分析能力。ICP-AES 历经了射谱仪、多道直读光谱仪、单道扫描光谱仪和全谱直读 ICP 仪 4 个时代。目前全谱直读 ICP 仪已成为实验室的主流产品，可以同时把样品中全部元素的所有谱线记录下来进行测定。这个特点与其他分析方法逐个元素单独测定相比，无论从效率、经济、技术上比都有很大的优势。这也是 ICP-AES 迅速发展的原因之一。

（7）干扰较少。ICP 的干扰是较小的，主要是光谱干扰、物理干扰、电离干扰与基体效应干扰，其中光谱干扰是最重要的。有关干扰问题将在另节中讨论。

7.2 等离子体发射光谱仪结构

全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪的基本结构如图 7-1 所示，主要包括：进样系统；高频发生器系统；等离子炬系统；光谱系统；检测系统；数据处理系统。

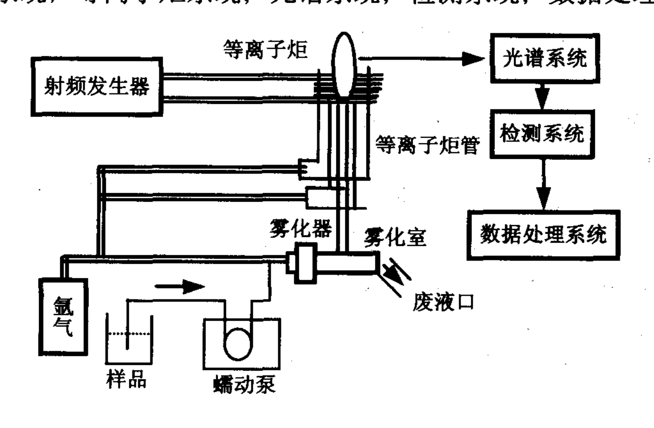


图 7-1　等离子体发射光谱仪的基本结构

1. 进样系统

进样系统是ICP仪器中极为重要的部分，它由蠕动泵、雾化器和雾化室组成。

（1）蠕动泵。目前商用 ICP 仪一般配置一个外置式的多通道蠕动泵。外置蠕动泵可以使用户在更换泵管或采用其他附加进样装置时十分方便，如使用氢化物发生器时十分方便。同时采用蠕动泵来提升样品，可减少溶液物理性质的影响，有利于选择合适的提升量。

（2）雾化器。在 ICP 装置中常采用气动雾化装置，一般要求雾化器能采用较低的载气流量，具有较低的样品提升量、较高的雾化效率，记忆效应小，雾化稳定性好，适用于高盐分溶液的雾化，具有较好的耐腐蚀能力。商用 ICP 所用的气动雾化器有两种基本的结构：同心型雾化器和正交型雾化器。

（3）雾化室。为了使到达等离子体的气溶胶微粒快速地去溶、蒸发和原子化，雾化器产生的小于 10 μm 直径的雾滴进入 ICP 炬，大于 10 μm 的大雾滴通过雾化室除去。常用的雾化室有筒型、梨型和旋流雾化室。

2. 射频发生器系统

射频发生器（Radio Frequency generator，简称 RF）通过工作线圈给等离子体炬焰提供高频电流能量。维持 ICP 的 RF 发生器主要有两种振荡型，即自激式和它激式，在技术上各有千秋，都能满足分析上的需求。

射频发生器具有阻抗匹配网络。在点火后，能从点火所需的高频电场条件迅速转变到维持炬焰稳定运行所需的高频磁场条件。

在一般情况下 ICP 的频率并不是重要的参数，目前商用 RF 发生器的工作频率采用的是工业标准 27.12 MHz 和 40.68 MHz。从理论上说频率高，形成的 ICP 炬温度较低，电子密度较小，背景小，有利于改善检测限，且频率低，ICP 炬焰稳定，激发灵敏度高，基体效应小。

3. 等离子炬系统

等离子炬系统由炬管、感应线圈及点火器组成。

炬管由三层石英同心管组成，如图 7-2。三层石英管中部通以气体（目前商品 ICP 仪都使用氩气）。三股气流的作用是不同的。送入内管的是载气，它的作用是将粒径 1～10 μm 的气溶胶引入ICP；通入中心管与中层管之间的是辅助气，其作用是点燃等离子体，并使高温的 ICP 焰底部与中心管保持一定的距离，保护中心管和中层管的顶端不被烧熔或过热，减少气溶胶所带的盐沉积在中心管口；外管的气体是切向导入的冷却气，它主要起冷却作用，保护石英炬管免被高温所熔化，使等离子体的外表面冷却，并与管壁保持一定的距离。

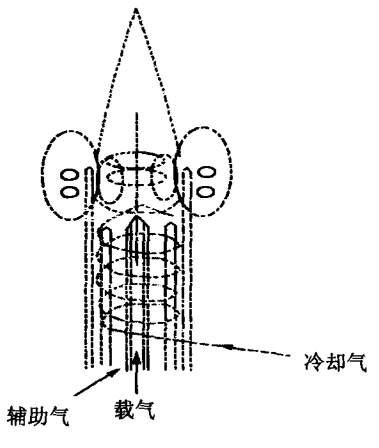


图 7-2　等离子炬系统示意图

炬管置于高频线圈的正中，线圈的下端距中管的上端 2～4 mm，水冷的线圈连接到高频发生器的输出端。

点火器的作用是使炬管内的少量氩气电离。

4. 光谱系统

在光谱系统复合光经光栅分光后，得到一条按波长顺序排列的单色光，无论在单道扫描型还是多通道型或全谱直读型的任何光谱仪中，都希望：有适当的波长范围和波长选择；能从被检测的辐射源的特定区域里采集尽可能多的光。为达到这两个目标，系统将包括：

（1）一个入射狭缝，它提供与狭缝尺寸相同的辐射光带；

（2）一个能产生一束平行光的准直器；

（3）一个或两个组合的色散元件；

（4）一个能使被色散的特定狭窄光带重显的聚焦元件；

（5）一个或多个能使所需光带分离的出射狭缝（全谱直读型仪器无需出射狭缝）。

在 ICP 光谱仪的分光系统中，采用的色散元件几乎全都是光栅，20 世纪 90 年代以后，等离子光谱仪主要采用中阶梯光栅配用固态检测器。

5. 检测系统

检测系统的核心是光电转换器件，主要是利用光电效应将不同波长的辐射能转化成光电流的信号。光电转换器件主要有两大类：一类是光电发射器件，例如光电管与光电倍增管，当辐射作用于器件中的光敏材料上时，使发射的电子进入真空或气体中，并产生电流，这种效应称为光电效应；另一类是半导体光电器件，包括固体成像器件，当辐射能作用于器件中的光敏材料时，所产生的电子通常不脱离光敏材料，而是依靠吸收光子后所产生的电子空穴对在半导体材料中自由运动的光电导（即吸收光子后半导体的电阻减小而电导增加）产生电流的，这种效应称为内光电效应。

目前等离子光谱仪主要采用于固体成像器件，主要有电荷注入器件（CID）、电荷耦合器件（CCD）。

7.3 ICP 光源的形成和特征

1. ICP 光源的形成

炬管的内部充满氩气，炬管的管口绕有数匝高频线圈。线圈由射频发生器提供高频电能。当线圈上有高频电流通过时，在线圈的轴线方向上产生一个强烈振荡的环型磁场。如图 7-2 所示，由于炬管中的原子氩并不导电，因而管口存在的高频电磁场不会形成炬焰，当用点火器的高频火花放电，使炬管内的少量氩气电离时，炬管内出现了导电的粒子，由于磁场的作用，其运动方向随磁场的频率而振荡，形成与炬管同轴的环形电流，并产生更多的带电粒子，最后形成能自行维持高温的等离子体，外形如同火焰，因此这个过程称为“点火”。

2. ICP 光源的特性

（1）趋肤效应。高频电流在导体上传输时，由于导体的寄生分布电感的作用，使导线的电阻从中心向表面沿半径以指数的方式减少，因此高频电流的传导主要通过电阻较小的表面一层，这种现象称为趋肤效应。等离子体是电的良导体，它在高频磁场中所感应的环状涡流也主要分布在 ICP 的表层。从 ICP 的端部用肉眼即可观察到在白色圈环中有一亮度较暗的内核，这种结构提供一个电学的屏蔽筒，当试样注入 ICP 的通道时不会影响它的电学参数，从而改善了 ICP 的稳定性。

（2）通道效应。由于 ICP 炬中心的磁压力最弱，同时冷却气所形成的漩涡使中心气压降低。一定气流的载气可以穿透炬焰中心，形成中心通道，样品气溶胶在这个约 7 000～10 000 K 的高温环境中蒸发、解离电离并激发，即通道可使这 4 个过程同时完成。由于样品在通过通道的时间可达几个毫秒，电离因此被分析物质的原子反复地受激发，故 ICP 光源的激发效率较高。

7.4 ICP 光源的重要工作参数

1. RF 功率

低功率有利于得到较大的信背比和检出能力，但基体影响较重；增大功率，可使谱线强度增强，减弱基体影响，但同时背景辐射也增强，信背比变差，检出限反而变大。在实际工作中，对于水溶液样品，一般选用的功率为 950～1 350 W；对含有有机试剂的样品，一般选用 1 350～1550 W 的功率；在测定易电离、易激发的碱金属元素时，可选用较低的功率（750～950 W)；而在测定较难激发的 As、sb、Bi 等元素时，选用 1 350 W。

2. 工作气流量

ICP 光谱仪的工作气体主要由冷却气、辅助气和雾化气组成。其中冷却气和辅助气对分析性能影响不大；重要的是雾化气，也称载气，其作用之一是作为动力在雾化器中将样品溶解转化为粒径只有 1～10 μm 的气溶胶，作用之二是把气溶胶引进等离子炬焰。雾化气压力的大小直接影响雾化器提升量、雾化效率、雾滴粒径、气溶胶在通道中的停留时间等。因此，要根据每个具体的雾化器精心选择并在分析过程中保持一致。对于目前广泛使用的 Menhard 和 GE 同心型雾化器，雾化压力通常在 22～35 psi* 间选择（最常用的是 26～30 psi)，对于“较难”激发的元素（如 As、Sb、Se、Cd 等元素）的测定可选用较小的雾化压力（24～26 psi)，使气溶胶在通道中停留较长的时间，更有利于激发、发射，对于 K、Na 等易激发又易电离的元素的测定，可选用较高雾化压力（32～35 psi)，使气溶胶在通道中停留时间较短且雾化得更好，以获得更低的检出限。

---

* psi：（Pound[s] Per Inch）压力单位，磅每平方英寸。

3. 观察高度

所谓的观察高度是指以工作线圈的顶部作为起点向上计算（如图 7-3 所示）的距离。在炬管垂直放置的情况下，采用侧向采光，各种元素的最佳激发区因元素而异。具有较难激发的原子谱线的元素如 As、Sb、Se 等，它们的最佳激发区在 ICP 通道偏低的位置；而具有较易激发的离子谱线的元素如碱土族元素及周期表的第三、四副族元素，其最佳激发区则应在 ICP 通道偏高的位置；易激发又易电离的碱金属元素，在通道较低位置则绝大部分成为很难激发的离子状态，而在通道的较高位置为最佳观察区域。原子发射光谱分析的一个重大优势是多元素同时分析，因此曝光高度与其他参数一样，很难仅考虑个别元素的最佳观察高度，必须兼顾一次采样分析的所有待测元素，所以一般采用折中的观察高度。在调试仪器时，一般以 1 ppm 的 Cd 元素来选择最佳的观察高度（通常在 15 mm 左右）。另可通过辅助气的改变使观察高度在 13～17 mm 间调整。

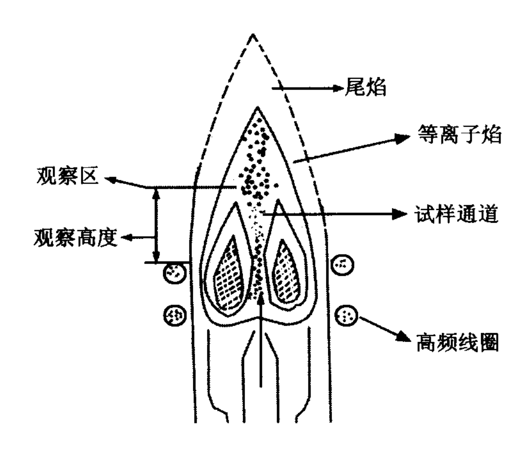


图 7-3 ICP 焰的结构与观察高度

4. 工作参数的优化与折中

优化是为了取得最佳物理参数，以得到最大的光强度，同时噪声最小，这些参数包括功率、载气的流速和火炬的观测高度（垂直观察）。在分析单一元素时，通过优化工作条件可获得最佳比，但原子发射光谱分析的一个重大优势是多元素同时分析，因此工作参数很难仅考虑个别元素的最佳条件，必须兼顾一次采样分析的所有待测元素，所以一般采用折中的工作参数使各个元素都接近优化性能，以满足分析的要求。

7.5 ICP 光源的观察方向

1. 垂直观察方向

垂直观察 ICP 光源在本章 7.4 节观察高度中已做过介绍。

2. 水平观察方向

水平观察 ICP 光源是采用水平放置 ICP 炬管，从 ICP 焰锥顶端采光，使整个通道各个部分的光都可通过狭缝，换言之即通道与光轴重合。水平观察 ICP 光源的好处是整个通道各个部分的光都可被采集，从而提高了各元素的灵敏度，降低了检出限。但水平观察的基体效应要比垂直观察大，且存在一定的易电离干扰的问题，同时由于炬管是水平放置，要包含整个等离子体，炬管易沾污，RF 功率也不能太高（一般不超

过 1 350 W）。

3. 双向观测方向

在水平观察 ICP 光源的基础上，增加一套侧向采光光路，实现垂直-水平双向观察，如图 7-4 所示。当切换反射镜 M 移开时，ICP 为轴向采光，此时等同于水平观察 ICP；当切换反射镜 M 切入时，挡住了轴向的光，ICP 光源由侧向采光，经反射镜 M_1、M_2 和切换反射镜 M 通过狭缝，即为垂直观察。切换反射镜 M 由计算机控制，可实现全部元素谱线的水平测量、全部元素垂直测量或部分元素谱线水平测量、部分元素谱线垂直测量的工作方式。双向观察能有效解决水平观察中存在的易电离干扰，进一步扩宽线性范围。

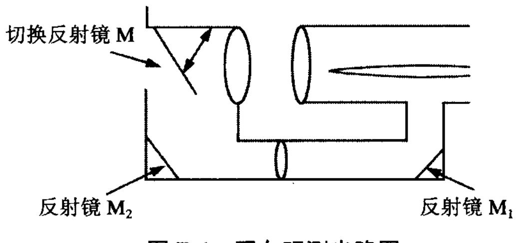


图 7-4　双向观测光路图

7.6 ICP 光谱分析的干扰及校正

ICP 光源所进行的分析，之所以具有较高精度和准确度，和光源中的干扰较小是分不开的。但是这并不是说它不存在干扰问题。ICP 的主要干扰有光谱干扰、物理干扰基体和电离干扰，其中光谱干扰是主要的干扰。

7.6.1 光谱干扰及校正

1. 光谱干扰

光谱干扰是 ICP 光谱分析中最令人头痛的问题。由于 ICP 的激发能力很强，几乎每一种存在于 ICP 中或引入 ICP 中的物质都会发射出相当丰富的谱线，从而产生大量的光谱干扰。

光谱干扰主要分为两类，一类是谱线重叠干扰，它是由于光谱仪色散率和分辨率的不足，使某些共存元素的谱线重叠在分析线上的干扰；另一类是背景干扰，这类干扰与基体成分及 ICP 光源本身所发射的强烈的杂散光的影响有关。

ICP 火焰的背景光谱主要是由于工作气体（一般是氩气）产生的光谱、分子谱带及连续光谱三部分所组成。当通入试液时，还要出现试样中含有的元素的光谱。由干燥氩气所产生的 ICP 光谱具有下述特征：在 400～450 nm 波段内有一组极强的氩线，其中较强的谱线是 Ar（I）420.068 nm 以及 Ar（I）415.859 nm；在 300～500 nm 范围内有较强的连续光谱，当氩气纯度不高时（含有 N_2、H_2O、CO_2 等）则光谱中将出现一系列分子谱带，如 OH、NH、CH、CN 和 NO 谱带等；由潮湿氩气所形成的 ICP 光谱，在 300～500 nm 波段，有较强的分子谱带；另外对于波长小于 190 nm 的波段，会产生氧吸收带，氧吸收带源于空气，使在真空紫外区和远紫外区的分析线辐射在传播中被吸收而不能到达检测器。

试样基体和共存物产生的背景光谱干扰：试样中基体和共存物的光谱，尤其是多谱线元素的光谱，是光谱干扰的重要来源。基体或共存物谱线的翼部会造成邻接的分析线

的背景，使分析线信背比降低、背景的 *RSD* 增大，从而使检出限和测定限变差。如在大量 Ca 存在下，Ca 线线翼背景严重干扰用 Al（I）394.9 nm 或 Al（I）396.2 nm 测定低含量的 Al。

2. 光谱干扰的校正

对于谱线重叠干扰，可采用高分辨率的分光系统，但绝不是意味着可以完全消除这类光谱干扰，只能认为当光谱干扰产生时，它们可以减轻至最小强度。因此，最常用的方法是选择另外一条干扰少的谱线作为分析线，对于干扰稳定的样品可应用干扰因子校正法（IEC）予以校正。

干扰因子校正法（IEC）的含义是：当采用 ICP 光源时，一般可假设所测得的干扰元素浓度与它向分析元素所贡献的浓度是成正比的，而其比值为一常数，称为 K_1，此常数可以通过光谱仪进行测定。具体的方法是：

（1）配制一套分析元素及干扰元素标准溶液并对其进行标准化。

（2）将干扰元素的标准溶液作为未知样进行分析。

（3）同时得到干扰元素浓度和干扰元素为分析元素所贡献的浓度。

（4）计算：

$$K_1 = \frac{\text{干扰元素为分析元素所贡献的浓度}}{\text{仪器确定的干扰元素浓度}} \tag{7-3}$$

例如，干扰元素 Mg 的标准溶液（100 ppm）在 Al 309.271 nm 处进行分析时，获得 8.4 ppm 的 Al 浓度，在同样的分析中，Mg 测得的浓度为 100.4 ppm。由于在 Mg 标准溶液中没有 Al（要仔细检查 Al 的其他灵敏线以确保这一点是真实的），所以报告中 Al 的浓度是由于 Mg 的干扰造成的，其干扰校正系数 K_1=8.4/100.4=0.083 67。

在得到干扰校正系数 K_1 后，把它输入到方法中去。从此时起，分析方法中 Mg 对 Al 的干扰将被扣除。

干扰因子校正法（IEC）的应用前提是：谱线不能有任何漂移，并且所测得的干扰元素浓度与它向分析元素所贡献的浓度是成正比的。显然这样的前提是比较苛刻的，特别是对于必须在冷却方式（负几十度）下工作的半导体检测器而言，谱线的漂移是很难避免的，因此这种干扰因子校正法（IEC）在现代仪器的实际应用中很少使用。

对于背景干扰，由于谱线底下的背景不能直接测得，而且它的强度因样品之间、样品与标样之间组成上的差异而发生改变，所以背景校正是原子发射光谱分析最麻烦和需要小心处理的问题之一。背景校正的方法文献报道很多，但实质都是根据对样品光谱、标样光谱、空白光谱波长扫描图的目视检查，选择测量背景的波长位置，测量背景强度，用于校正分析线信号。背景校正方法的准确性取决于操作者的经验。对于现代仪器最有效的办法是利用现代仪器所具备的背景校正技术予以扣除，从被重叠干扰的谱线中得到“纯”的分析谱线，以得到准确的测定结果。例如谱线拟合法（MSF）是一种比较先进的光谱干扰校正方法，它是采用数学模型的方法来拟合、剥离干扰谱线。许多文献表明，谱线拟合法（MSF）有比较好的校正效果。当然在干扰比较严重的情况下，谱线拟合法（MSF）同样不能彻底、正确地进行光谱干扰校正。

7.6.2 物理干扰及校正

由于 ICP 光谱分析的试样为溶液状态，因此溶液的粘度、比重及表面张力等均对雾化过程、雾滴粒径、气溶胶的传输以及溶剂的蒸发等有影响，而粘度又与溶液的组成、酸的浓度和种类及温度等因素相关。

溶液中含有机溶剂时，粘度与表面张力均会降低，雾化效率将有所提高，同时有机试剂大部分可燃，从而提高了尾焰的温度，结果使谱线强度有所提高。当溶液中含有有机溶剂时，ICP 的功率需适当提高，以抑制有机试剂中碳化物的分子光谱的强度。

溶液中酸的浓度和种类对溶液的物理性质也有明显的影响。在相同的酸度时，粘度以下列的次序递增 $HCl \leqslant HNO_3 < HClO_4 < H_3PO_4 \leqslant H_2SO_4$。其中 HCl 和 HNO_3 的粘度接近，且较小，而 H_3SO_4、H_3PO_4 的粘度大且沸点高，因此在 ICP 光谱分析的样品处理中，尽可能用 HCl 和 HNO_3，而尽量避免用 H_3PO_4 和 H_2SO_4。

由上述可见，物理干扰是存在的而且应设法避免。目前进样系统中采用蠕动泵控制进样速率可显著减轻物理干扰；另外采用内标校正法也可适当地补偿物理干扰的影响；基体匹配或标准加入法能有效消除物理干扰，但工作量较大。

7.6.3 电离干扰与基体效应干扰及校正

由于 ICP 中试样是在通道里进行蒸发、解离、电离和激发的，试样成分的变化对于高频趋肤效应的电学参数的影响很小，因而易电离元素的加入对离子线和原子线强度的影响比其他光源都要小，但实验表明这种易电离干扰效应仍对光谱分析有一定的影响。对于垂直观察 ICP 光源，适当地选择等离子体的参数，可将电离干扰抑制到最小的程度。但对于水平观察 ICP 光源，这种电离干扰相对要严重一些，目前仪器商采用切割尾焰等技术，以减少这种电离干扰。此外，保持待测的样品溶液与分析标准溶液具有大致相同的组成，使两者在物理、化学各方面性质相匹配是避免包括电离干扰在内的各种干扰，使之不出现系统误差的重要保证。

基体效应来源于等离子体，对于任何分析线来说，这种效应与谱线激发电位有关，但由于 ICP 具有良好的检出能力，分析溶液可以适当稀释，使总盐量保持在 1 mg/ml 左右，在此稀溶液中基体干扰往往是无足轻重的。当基体物质的浓度达到每毫升几微克时，则不能对基体效应置之不顾。相对而言，水平观察 ICP 光源的基体效应要稍严重些。采用基体匹配、分离技术或标准加入法可消除或抑制基体效应。

7.7 仪器的日常维护

为了使系统拥有良好的性能并长期可靠地运行，维护十分重要。如果不进行定期保养，会导致仪器故障并需要进行昂贵的维修。

7.7.1 操作环境

ICP 光谱仪是复杂的精密仪器。为得到最佳的分析性能，ICP 光谱仪实验室必须干燥、温度恒定、清洁、没有腐蚀性的气体、没有灰尘和振动。ICP 光谱仪实验室的运行环境为环境温度在 15～30℃之间、相对湿度在 20%～80%之间、温度变化的速度小于 1℃/h 时，可获得最佳的分析性能。若不能维持恒定的温度，则需要经常校正仪器，因此仪器实验室必须设计一个空调系统。在湿度大于 80%以上，应尽量避免点火，以防止电容产生电弧，烧坏电容。长期不使用的情况下，应定期开机，以保持仪器的运行状态。仪器应当安放在靠内墙、远离窗户的地方，避免阳光的照射，因为阳光的照射会引起箱体温度不均匀的升高，仪器左右要留有足够的空间使空气能自由循环，背后有供维修用的通道。

由于 ICP 光谱仪分析的试样大都为酸性的溶液，酸性气体会腐朽 ICP 光谱仪中的光学部分，从而减少光通量，使分析性能退化，为了减少腐蚀性气体对仪器的伤害，应该做到以下几点：

（1）仪器实验室和样品处理及样品储藏的房间应分开。

（2）分析前后都要把样品瓶盖好。

（3）每天工作结束时，应吸入蒸馏水以清洗进样系统、炬管等部分。

（4）每天要中和或处理废水，废液桶要加盖。

7.7.2 仪器部分

在整个 ICP 光谱仪的各个部件中，分光系统、检测系统是密封在仪器内部的，一般不容易坏。如果需要维护和维修，应该由专业的维修工程师进行。仪器使用人员必须了解进样系统、等离子炬系统中的消耗性部件如何保养和维护。

1. 进样系统

进样系统由蠕动泵、泵管、喷雾器和雾化室组成。这几个部分容易老化和受污染需要经常保养和维护。

（1）蠕动泵、泵管：

为克服物理干扰，保证进样的稳定性，现代 ICP 仪多采用蠕动泵进样。进样的速率取决于泵速和泵管的内径。含水样品的进样速度在 1～2 ml/min 之间，有机样品应使用较慢的进样速度以防止等离子体熄灭。由于试样的腐蚀性和蠕动泵的挤压，泵管容易老化、变形，影响数据的准确性。通过观察泵管的外观和检查数据的精密度、准确度，以决定是否更换泵管。

蠕动泵包括一个压力托架，它托住泵管并将它压向滚柱。必须正确调节压力，压力太大会影响泵管寿命，并且来自管子的脉动将使精确度降低；压力太小会在点火的时候，因虹吸作用，把水样带入雾化室，影响点火，同时由于部分样品自由吸入将造成过程漂移。这两种情况都很容易通过观察玻璃雾化室内的喷雾情况而发现。

正确的压力可通过以下步骤调节：

①将泵管的尾端放在蒸馏水中，点着等离子体，操作条件设定于日常分析状态；

②将泵的速度设定于零；

③调节压力控制杆使得加在泵上的压力最小；

④将管子从蒸馏水中移出，1 s 后放回；

⑤观察空气气泡通过管子移动的情况；

⑥把压力增高到气泡完全停止，再点击一下增加压力，这时压力已正确设定；

⑦将泵恢复正常的速度，确认气泡平稳流经管子。

（2）喷雾器：

喷雾器常常会由于颗粒物或化学沉积物而引起堵塞，因此在进样前应过滤试样或离心分离。在整个试验期间和试验结束需要定期清洗，尤其是在切断气体之前清洗喷雾器特别重要。通过清洗可以最大限度地减少或消除这些沉积物。

如果喷雾器内部的颗粒物影响了性能，可采取下述措施恢复功能。

1）对于有颗粒物嵌入通道的，可通过以下三种方法去除：

①将喷雾器完全拆下来，在木质表面轻敲喷雾器的液体进入口，将颗粒敲松，去除。

②将喷雾器完全拆下来，用洗耳球对准喷嘴吹气，去除颗粒。

③将喷雾器从雾化室中分离，进气管和进样管连接通上气体，使喷嘴向上，用指尖封住喷嘴，在压力形成后，迅速放开。气体的突然膨胀会朝内径变大的方向冲击颗粒，使颗粒物从进样管排出。此法也可去处毛细管中的颗粒物。

应注意避免使用金属丝插入喷雾器，否则会使毛细管碎裂，严重影响喷雾器性能；不能用超声波清洗，以避免碎屑因共振在喷嘴振荡，损害喷雾器。

2）对有晶体结垢的喷嘴，可将喷嘴泡在清洗液中。对于顽固的沉积物，可加热洗涤液，然后用纯水清洗。

3）分析有机物样品后应及时清洗。对于有有机物沉积的可将喷雾器浸入热的铬酸和硫酸洗液中，直到沉积物消失，最后用水彻底清洗。

（3）雾化室：

如果雾化室内形成了油膜沉积物，会使试样在雾化室内形成珠状物或大的液滴，可用肥皂水洗涤，或抽吸几分钟 1%的氢氟酸溶液。需要提醒的是用氢氟酸清洗后，不能马上分析硅，而且要用蒸馏水将氢氟酸冲洗干净，以免腐蚀雾化室。

2. 等离子炬系统

等离子炬系统中需要经常保养和维护是炬管和中心管。当有沉积的盐开始堵塞中心管，或由于金属沉积物使读数漂移，就需要清洗炬管和中心管。为了除去沉积的盐，可取下炬管，将炬管和中心管嘴浸入适当浓度的热酸中，可以是 HCl、HNO_3 或这两种酸的混合物。注意保护底座，清洗后，用纯水充分洗涤火炬，并彻底干燥。

7.8 常见故障及处理

1. 等离子体点不着火

在工作中常常出现等离子体点不着火的情况，可以从以下几个方面进行解决。

（1）检查炬管和雾化室周围是否有空气泄漏。空气泄漏是造成等离子体点不着火的主要原因，空气泄漏会稀释火炬中的氩气，妨碍氩气的电离，造成点火困难。如果泄漏很小，火炬可以点亮，但因改变了调谐而使电流增大，从而导致电流保护器跳闸。

如果火炬点亮几秒钟后熄灭，则可能是来自喷雾器的空气泄漏。因为在火炬点燃的瞬间，喷雾器压力是切断的，如果其漏气，会吹灭火焰。这时应检查 O 形环及火炬周围、中心管、排水管等处的接口。

（2）检查或更换供应的氩气。氩气一般有压缩气体和液体两种形态。压缩气体会被氧气污染，液氩会受氮污染。受污染的氩气，电离能力下降，造成点不着火。为检查氩气是否受污染，平时可备一瓶高纯氩，在怀疑是氩气受污染时，更换高纯氩。

（3）检查氩气流量。进入 ICP 炬的氩气量对于火炬正确点火十分重要。流量太小会使火炬盒中有电弧或完全没点燃；流量太大会扰乱炬焰致使其不稳定甚至熄灭。点火前，应检查氩气管有无泄漏、开裂。载气流量一般在 15 L/min。

（4）检查并清洗光纤电缆。在 ICP 炬盒内有一个光纤电缆用来监视火炬的亮光。如果看不见 ICP 炬的亮光，计算机即认为 ICP 炬熄灭。如果 ICP 炬点亮了却在 5 s 内熄灭，可能是光纤电缆被污染了，可用异丙醇或其他温和的溶剂擦洗光纤端头，如果还不行，则需更换电缆。

（5）检查点火器。点火器启动时，会听到“滴答”声，如果点火器放出火花，说明点火线太近，电弧会妨碍 ICP 炬点火。

（6）功率管等内部电子元件的短路。功率管等内部电子元件的短路会造成点不着火，这需要专业维修工程师进行检查、维修。

如果高频线圈下端距等离子体炬管中管不合适，等离子体也会点不着火，此时只需调整线圈下端距炬管中管上端 2～4 mm 即可。

2. 精密度变差

在 10 mg/L 浓度下，常见元素的典型精度值为 0.2%～0.5%，如果测得的精度大于这个值，可以从以下几方面解决：

（1）通过抽吸 1 000 mg/L 的镱或苏打溶液，采集读数，细调观察高度和喷雾器压力，使光谱仪达到最佳化；

（2）雾化室的内壁污染，产生水滴，会造成精度不良，抽吸几分钟 1%的氢氟酸溶液，可容易地解决这个问题，但这会对此后进行硅的分析有短暂的影响；

（3）检查雾化室的排水口是否流畅，因排水口不畅造成雾化室积水也会造成精度不良；

（4）检查毛细管、喷雾器是否堵塞，逐个替换喷雾器、炬管、中心管等消耗性部件，以观察测定结果；

（5）检查整个进样系统是否漏气。

3. 准确度变差

发现准确度变差，可以从以下几方面解决：

（1）采用上面改善精密度的方法进行检查；

（2）检查冲洗时间和泵冲洗速率，可延长冲洗时间，并检查空白的读数，确定冲洗时间，有些仪器有快速泵冲洗速率，可调整为与分析速率相同的速率再试一次；

（3）检查泵管是否老化，泵管因长时间受挤压，不能恢复其泵形会造成准确性不好。

4．检出限变差

发现检出限变差，可以从以下几方面解决：

（1）采用上面改善精密度和准确度的方法进行检查；

（2）透镜的位置和清洁与否也会影响检出限。

7.9 ICP-AES 中样品的分解与制备

7.9.1 样品的制备与分解的要求

将样品引入ICP光源的方法有多种，但使用最广泛、应优先考虑的仍是将液体引入ICP光源（溶液雾化法）的方法。从实践看来，溶液雾化法有很好的效果与实用性。因此需要把固体样品转化成液体样品。

固体样品经化学方法处理成液体样品应注意以下几点：

（1）称取的固体样品应该是按规定的要求加工的（如粉碎、分样等），是均匀有代表性的。

（2）环节少，易于掌握，适用于处理大量样品的化学处理方法。

（3）在应用化学方法处理时，应根据需要将被测元素进行富集分离，分离的目的是将干扰被测元素测定的基体及其他元素予以分离以提高测定准确度，必须考虑的前提是“被测元素必须富集完全，不能有损失，而分离的组分不必分离得十分干净”。

（4）在整个处理过程中应避免样品的污染，包括固体样品的制备（碎样，过筛，分样）、实验室环境、试剂（水）质量、器皿等。

（5）ICP-AES 需要考虑分析试液中总固体溶解量（TDS），高的 TDS 将造成基体效应干扰、谱线干扰和背景干扰、雾化系统及ICP炬的堵塞。一般来讲，对于 TDS 在 10 mg/ml 左右的试液，在不是长时间连续进样时是不会堵塞的，但干扰仍明显的存在。

在常规分析工作中，分析试液的 TDS 希望愈低愈好，一般控制在 1 mg/ml 左右，在满足测定元素灵敏度的情况下，有时 TDS 控制在 0.5 mg/ml 以下。因此，ICP-AES 的样品处理应尽可能地采用酸分解而不用碱融。

（6）很多样品常压条件下不能为酸（湿法）所溶解，例如刚玉、铬铁矿、锆石等，这时就需要用碱融（干法），但碱融时就要考虑到 TDS 与样品中被测元素含量的关系。采用密闭罐增压（湿法）溶样的方法，可以解决很大一部分需用碱融的样品的分解。密封罐增压溶样的方法，是一个好的方法，随着密封容器设备在安全、可靠、方便等各方面的改进，特别是微波技术的应用，必将更广泛地应用于样品的分解上。

7.9.2 固体样品的制备

分析样品的采样、制备（粉碎、筛分）是分析工作的第一道工序，也是往往容易忽视却很重要的一道工序。如果出现差错，则随后的整个分析工作都将是毫无意义的了。不同种类的样品（如矿石、金属、植物、土壤等）都有不同的相应的样品加工规范。总的来讲，样品的制备过程应考虑到：

（1）采样的代表性。每一个分析用的样品必须对某一种类的物质（如金属、植物、食品）、某一地区的物质（如矿石、土壤、环境样品）有代表性。通过样品的粉碎、缩分，最终得到分析用样品。

（2）样品的加工。样品加工应将从现场取得的原始样品进行破碎（研磨）、过筛、缩分和混匀，逐级破碎、逐级缩分混匀至需要的粒度，得到少量均匀的、有代表性的分析用样品。

①破碎、过筛过程中的污染问题：常用的破碎机等设备及筛网等都是由金属制成的，这在需要测定样品中的微量元素时会引入污染问题。可采用玛瑙、刚玉、陶瓷等的破碎设备及尼龙网筛来解决粉碎过程中污染问题。

②潮湿的样品（如土壤、环境样品等）在粉碎前需要干燥，不然要影响粉碎效果，故需干燥后进行破碎。如要求测定的元素中有易挥发元素，在不影响粉碎工作的前提下，尽可能不烘样，可采用自然通风干燥，或低于60℃干燥（测定Hg、Se在25℃以下干燥）。

③样品加工粒度：一般样品粉碎至 100 目，如原始样品量大，可用玛瑙破碎机反复破碎至全部通过20目0.84 mm尼龙筛后，混匀缩分至100 g以上，再粉碎至100目。对于植物、生物等样品可干燥后，剪碎再细碎。

7.9.3 实验室要求

1．实验室器皿

实验室常用的器皿，如烧杯、容量瓶等，在使用前需进行清洗。

聚四氟乙烯（PTFE）及硼硅玻璃器皿可先用肥皂或洗涤剂清洗，用水冲洗，再用（1+1）HNO_3浸泡24 h（或煮沸），用水清洗，用去离子水洗涤（三次）。

有的玻璃器皿油污严重，可用洗液（浓硫酸加重铬酸钾配制）浸洗后，然后再用水充分冲洗。

2．实验用水及试剂

（1）实验室用水（净水）的质量要求：不同的分析方法、分析对象和用途对净水的质量要求不尽相同。根据国家标准 GB 6682—86 的规定，在分析微量、痕量杂质元素时，需用二级水，甚至是一级水；在配制元素标准溶液时，最好用一级水。应该注意制备净水装置的材料，不能含有被测元素，以免影响分析工作。

（2）化学试剂：用于ICP-AES分析的化学试剂可分为两类，一类用于分解样品，在

条件可能的情况下尽量使用优级纯；另一类用于配制元素的标准，通常采用光谱纯试剂。

7.9.4 无机酸的选用

通常用来分解样品的无机酸有硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸、硫酸、磷酸等。硫酸与磷酸介质的粘滞性会在样品的传输中产生影响，且它们的沸点较高，难以蒸干除去（磷酸在受热时逐步形成焦磷酸、三聚及多聚磷酸）。它们虽然具有很强的分解能力，能分解一些矿物、合金、陶瓷等物质，但它们主要应用于化学分析工作中，而在 ICP-AES 分析时尽量避免使用。

一些无机酸的物理特性见表 7-1。

表 7-1 部分无机酸的物理特性

酸	分子式	百分浓度（%）	浓度/（mol/L）	相对密度	沸点/℃
硝酸	HNO_3	68	16	1.42	86
氢氟酸	HF	48	29	1.16	112
高氯酸	$HClO_4$	70	12	1.67	203
盐酸	HCl	36	12	1.18	110
硫酸	H_2SO_4	98	18	1.84	338
磷酸	H_3PO_4	85	15	1.70	213

ICP-AES 分析中常用的无机酸为硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸。在分解样品时，往往不是用一种酸单一地分解，而是用几种酸依次分别加入或几种酸混合后加入以增进分解的能力（依次分别加入或混合加入应根据样品的性质而定）。常用的混合酸有盐酸与硝酸混合（3+1）的王水。

1. 硝酸（HNO_3）

含量 65%～69%的 HNO_3 称为浓硝酸，含量高于 69%者称为发烟硝酸。实验室常用的 HNO_3 为 16 mol/L，含量为 68%，它是一种强氧化剂，可以将样品中的许多痕量元素溶解出来转化为溶解度很高的硝盐酸。通常用 HNO_3 来分解各种金属、合金及消解有机物质（如生物样品），但对于某些金属及矿石等地质样品，通常还需加入 HCl 及 HF 以增加分解样品的能力。

HNO_3 能与许多硫化物起反应，但通常不能将硫化物完全氧化，往往会产生 H_2S，以硫化物形式存在的硫即使用发烟硝酸也不能完全转化为硫酸盐。

2. 盐酸（HCl）

浓 HCl（12 mol/L，36%）是分解许多金属氧化物以及氧化-还原电位低于氢的金属的一种最常用的试剂。与硝酸不同，HCl 是一种弱还原剂，一般不用来分解有机物质。在采用 HCl 时应估计到一些易挥发的金属氯化物（As、Sb、Sn、Se、Te、Ge、Hg）的潜在挥发损失。

3. 氢氟酸（HF）

在市场上可购到38%～40%（质量比）和约48%（质量比）的HF。38.3% HF（22 mol/L）的沸点为112℃，由于较低的沸点使得它很容易挥发。

HF是唯一能分解以硅为基质的样品的无机酸。用HF分解硅酸盐时，硅酸盐将被转化为挥发性的 SiF_4，在敞开的容器中它将在加热过程中挥发。这一特性在分析硅酸盐类样品时是很有用的，如各类地质样品、矿石、水系沉积物、土壤、石英岩等，用HF分析样品可除去样品中大量的Si，可有效地降低样品试剂中的TDS。B、As、Sb和Ge，根据它们不同的价态，也将挥发。

HF会腐蚀玻璃、硅酸盐，因此，在用HF分解样品时不能用玻璃、石英、陶瓷等器皿。目前，实验室最常用的是以聚四氟乙烯（PTFE）为材料的烧杯、坩埚等器皿，其最高使用温度为250℃，当温度升至320℃时稳定性将开始降低。HF很少单独使用，在分析工作中常与HCl、HNO_3、$HClO_4$等一起使用。

当用HF分解样品时，溶液中存在的HF将严重腐蚀ICP-AES的玻璃或石英进样系统（雾化器、雾化室）和炬管，虽然可以用PTFE材料的雾化器、雾化室及蓝宝石炬管内管替代玻璃和石英部件，但HF溶液具有强腐蚀性和毒性，在使用时总是存在潜在的危害及麻烦。为此，在溶液中加入饱和硼酸（H_3BO_3）予以络合，但这将大大增加溶液中的TDS，影响分析的质量。因此，通常用 $HClO_4$ 来驱除HF。

4. 高氯酸（$HClO_4$）

$HClO_4$ 是已知的最强的无机酸之一，热的浓 $HClO_4$ 是强氧化剂，它将和有机化合物发生强烈（爆炸）反应，而冷或稀的 $HClO_4$ 则无此情况。因此，对有机样品应先用 HNO_3 或 HNO_3-$HClO_4$ 混合酸处理（HNO_3 的用量大于 $HClO_4$ 的4倍），以避免单用 $HClO_4$ 而发生爆炸现象。

经常使用 $HClO_4$ 来驱赶HCl、HNO_3 和HF，而 $HClO_4$ 本身也易于蒸发除去，除了一些碱金属（K、Rb、Cs）的高氯酸盐的溶解度较小外，其他金属的高氯酸盐都很稳定，且在水溶液中的溶解度都很好。这也是ICP-AES分析样品时采用 $HClO_4$ 的原因之一。

在用 $HClO_4$ 分解样品中，可能会有10%左右的Cr以 $CrOCl_3$ 的形式挥发掉，V也可能会以 $VOCl_3$ 的形式挥发掉。

5. 硫酸（H_2SO_4）及磷酸(H_3PO_4)

浓 H_2SO_4 及 H_3PO_4 虽能溶解多种矿石、合金，但它们的高粘度将对试液导入产生影响，为了得到准确的结果需采用基体匹配的标准溶液。

H_2SO_4 的沸点较高（340℃），不容易加热驱赶，不能用PTFE容器加热蒸发（PTFE容器在260℃时变形，327℃融化），且一些无机盐（如Ba、Sr、Pb、Ca等）的溶解性很差。

在一般的ICP-AES分析中尽量避免采用 H_2SO_4 和 H_3PO_4 来分解样品。

6. 王水（Aqua-regia）

浓盐酸和浓硝酸以3∶1的体积比混合得到王水。二者混合后所产生的氯化亚硝酰

（NOCl）和游离氯（Cl·）是王水起作用的因素，是一种强氧化剂。王水通常用于分解金属、合金、硫化物及一些矿物（金、银、铂、钯）。

逆王水是以（体积比）3 份 HNO_3 和 1 份 HCl 混合而成的，逆王水可将硫化物转化为硫酸盐，为了避免生成硫或 H_2S，应在用水冷却的条件下工作。

7.9.5 分解方法

分解技术大致可分成 3 种基本方式：酸分解-敞开式容器、酸分解-密闭式容器和碱金属溶剂的熔融法。现在又提出了微波消解法，这对样品的处理提供了更完善的分解方法。

1．酸分解-敞开式容器

敞开式容器酸分解方法是化学分析实验室中最为普通的样品分解方法，它的优点是便于大批量样品的分析和操作。

环境样品包括水、土壤、沉积物、污水、淤泥、工业烟尘、粉煤炭等。在一般情况下，土壤、沉积物、淤泥、烟尘、煤灰素都可以用溶解地质样品的方法予以溶解。但很多环境样品中的有机杂质含量比较高，因此在加 $HClO_4$-HF 之前，应先加浓 HNO_3 在长时间加温的情况下予以分解，以氧化那些不稳定的有机物质，在有油类或脂类存在时更为重要。

对于一些环境样品可以考虑不“打开”硅酸盐，因此可以不用 HF，单用 HNO_3 和 $HClO_4$ 来分解样品，这是常用的分解方法。这个方法的前提首先是要满足要求（指测定的项目、检出限、精度等），而其优点是一些主要的基本物质不溶解、溶液的 TDS 低、稀释倍数小、基本元素的干扰小，有利于 ICP-AES 的测定。

2．酸分解-密闭式容器

密封容器消解样品与敞开式容器消解样品方法相比有下列优点：

（1）密封容器内部产生的压力使试剂的沸点升高，因而消解温度较高，这种增高的温度和压力可显著地缩短样品的分解时间，而且可使一些难溶解的物质易于溶解。

（2）挥发性元素化合物，如 As、B、Cr、Hg、Sb、Se、Sn，将保留在容器内，因而这些元素将保存在溶液中。

（3）试剂用量大大减少了，既节省了成本，也减少了有毒气体的排放。

3．微波消解法

微波消解法是密闭式容器分解样品的一大进展，在微波的辐射下，能量透过容器（PFA 或 TFM 材料）使消解介质（液相，通常为无机酸的混合物）迅速加热，而且还能被样品分子所吸收，增加了其动能，产生内部加热，这种作用使固体物质的表层经过膨胀、扰动而破裂，从而使暴露的新表层再被酸浸蚀。这种效应产生的溶解效率远高于那些只靠酸加热的方法，且可避免使用碱熔样品的方法。对于环境样品基本上可采用 HCl、HNO_3 和 H_2O_2 来进行消解。近几年，微波消解技术发展很快，微波消解的问世，为样品的分解开辟了一个革命性的途径。

7.9.6 分离和预富集

分离和富集是两个不同概念的名词，但实际上它们是相辅相成的同一个系统。一个样品的基本物质是其组成的基本部分，占了绝大部分的百分比。而这些基本物质往往不是要求测定的元素，基体元素的含量都会比较高，它将对 ICP-AES 分析产生激发干扰和光谱干扰，影响到痕量元素的测定（准确度、检出限）。为此，需要将基体元素和待测元素分离。分离不但除去了由基体元素产生的基体效应，而且同时使分析溶液达到了预富集的作用。因为大量基体元素被分离掉，分析溶液的 TDS 降低，这样可以减少分析溶液的稀释倍数或可以蒸发浓缩，一般可提高几个数量级。

分离和预富集需注意以下几个问题：

①分离、富集步骤要少，操作要简便，便于掌握操作。最好将分离、富集与样品分解结合起来，在分解的过程中即起了分离的作用。

②在分离富集过程中待测元素应全部被富集，不得损失，而基体元素在不影响测定的前提下不必完全干净地分离掉。

③分离富集过程中所使用的试剂、器皿绝对不能含有待测元素，以免污染。

分离富集方法大致可分为四类：生成易挥发的化合物予以分离富集；溶液萃取法；离子交换色谱法；共沉淀法。

（1）生成易挥发的化合物予以分离富集：

①将大量基体元素分离除去：最常见的地质样品（如一般岩石、矿石、土壤、沉积物等）都会有较多的硅酸盐，在前面介绍的用 HCl-HNO_3-HF-$HClO_4$ 分解样品的过程中，将样品中大量的硅转化为易挥发的 SiF_4 而除去，这对分析硅酸盐类样品中痕量元素是很实用的一种分析分解、分离方法。

②氢化物测定法：将 As、Sb、Bi、Hg、Se、Ge、Sn、Pb 等元素用硼氢化钾还原，生成易挥发的氢化物，导入 ICP 中进行测定。

（2）溶液萃取法：在测定海水中的痕量元素 Pb、Zn、Cd、Ni、Mn、Fe、V 时，可用铜试剂（DDTC）-氯仿把海水中的上述元素提取到有机相中，挥发并破坏有机相，残渣用酸溶解后，用 ICP-AES 法进行测定。

（3）离子交换色谱法：地质样品中稀土元素的组成是研究地壳、地球、月球的形成与演化；岩石的成因；成矿物质的来源；成岩、成矿条件研究的重要资料。在岩石、超基性岩石中测定痕量的 14 个稀土元素（稀土元素共 15 个，其中有 14 个在自然界存在），最常用的分析方法即是离子交换色谱法，用以分离富集稀土元素，然后用 ICP-AES 进行测定。

（4）共沉淀法：例如用 $In(OH)_3$ 共沉淀富集海水中的痕量元素，Cr（Ⅲ）、Mn、Co、Ni、Cu、Cd、Pb。海洋样本，pH=9.5 时，用 $In(OH)_3$ 定量共沉淀上述元素，沉淀用稀 HCl 溶解后进行测定，可测定 ppt 级浓度。

第八章　电感耦合等离子体质谱

8.1 概述

电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）是 20 世纪 80 年代发展起来的无机元素和同位素分析测试技术，它以独特的接口技术将电感耦合等离子体的高温电离特性与质谱计所具有的灵敏、快速扫描以及干扰较少的优点结合而形成的一种高灵敏度的分析技术。从 ICP-MS 问世以来，该技术已被广泛地应用于环境、地质、冶金、生物、医学、工业等各个领域的分析测试中，成为公认的最强有力的痕量、超痕量无机元素分析技术。

ICP-MS 的质量分析器多采用四极杆质谱计，也有采用具有高分辨的双聚焦扇形磁场质谱计、飞行时间质谱计等。本文仅介绍四极杆 ICP-MS。ICP-MS 一般由进样系统、离子源、质量分析器、检测器组成。被分析样品通常以水溶液的气溶胶形式引入氩气流中，然后进入由射频能量激发的处于大气压下的氩等离子体中心区，等离子体的高温使样品去溶剂化、气化解离和电离。部分等离子体经过接口进入不同压力的真空系统，在真空系统内，正离子被聚焦后引入到四极杆系统，按照其质荷比分离。检测器将离子转换成电子脉冲，然后由积分测量线路计数。电子脉冲的大小与样品中分析离子的浓度有关。自然界出现的每种元素都有简单的，一个或几个同位素，每个特定同位素离子给出的信号与该元素在样品中的浓度呈线性关系。通过与已知的标准或参考物相比较，实现未知样品的痕量元素定量分析。

ICP 温度高达约 7 000 K，引入的样品完全解离，具有高的单电荷分析物离子产率，低的双电荷离子、氧化物及其他分子复合离子产率，是比较理想的离子源。样品随载气进入高温 ICP 中被蒸发、解离、原子化和离子化。等离子体的中心部分进入接口部分。等离子体质谱的接口由采样锥和截取锥组成，两锥之间为第一级真空。离子束以超音速通过采样锥孔并迅速膨胀，形成超声射流通过截取锥进入透镜系统。中性粒子和光子在此被分离掉，而离子进入第二级真空的离子透镜系统被聚焦。聚焦后的离子束传输至第三级真空质谱分析器。离子进入加有直流和射频电压的四极杆过滤器的一端，杆上施加的射频电压使所有离子偏转进入一个振荡路径而通过极棒。适当选择射频和直流电压，则只有一定的质荷比（m/z）的离子才能获得稳定路径而通过极棒，从另一端出射，其他离子将被过分偏转与极棒碰撞，在极棒上被中和。当四极杆进行扫描时，直流电压 U 和射频电压 V 快速改变而 U/V 比值不变，特定的 U、V 对应于特定的 m/z 值，使不同 m/z 的离子分别通过四极杆并被检测。

8.2 仪器基本结构

电感耦合等离子体质谱仪由以下六部分组成：样品引入系统；电感耦合等离子体离子源；接口部分；离子聚焦系统；质谱分离系统；检测系统。仪器中配置真空系统、供电系统和数据处理系统。典型的ICP-MS仪器的基本结构见图8-1。

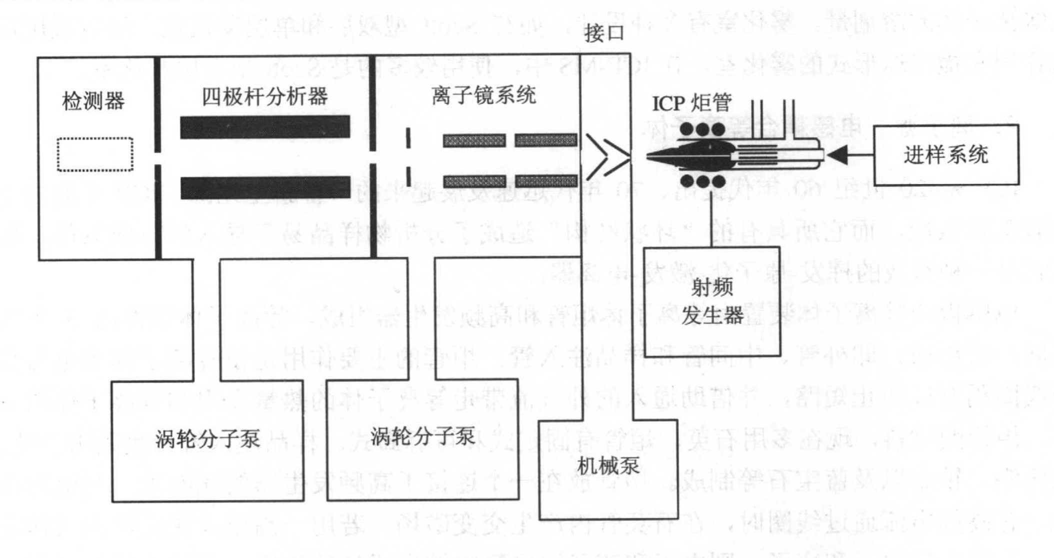


图 8-1 典型的 ICP-MS 仪器结构示意图

1. 进样系统

进样系统是ICP-MS的重要组成部分，它对分析性能的影响很大。ICP要求所有样品以气体、蒸气和细雾滴的气溶胶或固体小颗粒的形式被引入中心通道气流中。样品导入的方式很多，但主要可分为三大类型：

（1）溶液气溶胶进样系统（如气动雾化或超声雾化法）；

（2）气化进样系统（如氢化物发生法、电热气化、激光剥蚀以及GC）；

（3）固态粉末进样系统（如粉末或固体直接插入或吹入等离子体）。

不论采用哪种样品引入方法，最终的目的都是在质谱仪入口处形成离子，即通过上述样品引入过程，将载流中分散的很细的固体颗粒蒸发、原子化和电离。不过，在这三类样品引入系统中，目前最常用、最基本的还是溶液气动雾化进样系统。大多数ICP-MS系统都将气动雾化器作为标准配件。

样品引入系统的主要作用是将样品气溶胶化，由蠕动泵、雾化器和雾化室组成。气动雾化器溶液的提升可以是利用文丘里效应造成的负压而自动提升，亦可用蠕动泵来提升，并依赖于该装置中的毛细管，用低压气流产生气溶胶。目前几乎所有溶液样品引入系统都采用蠕动泵提升样品。

目前ICP-MS最常用的雾化器是气动雾化器。气动雾化器的机理是利用气流的机械力产生气溶胶。较大的雾粒通过雾化室除去，仅允许直径约小于8 μm的雾滴进入等离子体。

在 ICP-MS 中，主要使用三种类型的气动雾化器，即同心雾化器、交叉雾化器和 Babington 型雾化器。同心雾化器适用于比较干净的样品，而交叉流雾化器或 Babington 型雾化器则适合含盐量较高的样品。

雾化室的主要作用是从气流中除去大雾粒（即直径大于 10 μm 者），并将它们排出，其次是消除或减缓雾化过程中主要由蠕动泵引起的脉冲现象。通常雾化室需要冷却（大约 2～5 ℃，采用水冷或 Peltier 半导体制冷技术），其目的是获得样品热稳定性并减少进入等离子体的溶剂量。雾化室有多种设计，如有 Scott 型双层和单层雾化室，还有采用旋流作用和撞击球形式的雾化室。在 ICP-MS 中，使用较多的是 Scott 型双层雾化室。

2. 离子源－电感耦合等离子体

ICP 是 20 世纪 60 年代提出、70 年代迅速发展起来的一种新型光源。ICP 光源由于没有基体效应，而它所具有的“环状结构”造成了分析物样品易于导入的方便条件，所以它是一种有效的挥发-原子化-激发-电离器。

电感耦合等离子体装置由等离子体炬管和高频发生器组成。等离子体炬管由 3 个石英同心管组成，即外管、中间管和样品注入管。炬管的主要作用是使等离子体放电与负载线圈隔开以防止短路，并借助通入的外气流带走等离子体的热量和限制等离子体的大小。炬管的材料，现在多用石英。炬管有固定式和可拆卸式。样品注入管一般采用石英、氧化铝、铂金以及蓝宝石等制成。炬管放在一个连接于高频发生器的线圈里。当电源接通，有高频电流通过线圈时，在石英管内产生交变磁场。若用一高压火花使管内气体电离，产生少量电子和离子，则电子和离子因受管内轴向磁场的作用，在管内空间闭合回路中高速运动，碰撞中性原子和分子，使更多的气体被电离，很快形成等离子体。等离子体感应区域的温度可高达 10 000 K，而在中心通道中炬管喷射口处的气体动力学温度可达 5 000～7 000 K 之间。在此温度下，周期表中的大多数元素都能产生高度电离。由于功率主要耦合于环形外区，所以样品气溶胶通过的中心通道的物理性质受外来因素的影响较小。因此，样品溶液化学成分的变化并不太影响维持等离子体的电学过程。

ICP 应用的射频发生器有两种基本类型，即自激式（频率漂移）和晶控型（它激式，频率固定）振荡器。自激式发生器是由一个电子管同时完成振荡、激励和功率输出等功能。其优点是电路简单，调试容易，当振荡电路参数变化引起频率迁移时，它有自动补偿作用，对功率输出影响较小。自激式发生器较晶控型发生器简单、价廉，缺点是功率转换效率较低，振荡频率稳定度不高。自激式系统中，发生器的频率由振荡线路和负载线圈参数（包括等离子体的成分，因为它将影响等离子体的阻抗）控制。晶控它激式发生器是由晶体振荡、倍频、激励和功放等部分组成。高频功率是通过同轴电缆传输到负载线圈上，其优点是输出效率高，振荡频率稳定。如果采用闭环控制激励则容易实现功率自动控制，缺点是由于采用匹配谐调，当负载发生变化时，会导致槽路失谐，驻波比增大，需立即进行调整。此外，其线路复杂，制造成本较高。晶控系统的工作频率由振荡石英晶体决定，并用一个伺服控制匹配电路来确保该系统与负载的正确匹配。

3. 接口

接口是整个 ICP-MS 系统最关键的部分。接口的功能是将等离子体中的离子有效传输

到质谱仪。在质谱计和等离子体之间存在着温度、压力和浓度的巨大差异，前者要求在高真空和常温条件下工作（质谱技术要求离子在运动中不产生碰撞），而后者则是在常压和高温条件下工作。所以，如何将高温、常压下的等离子体中的离子有效地传输到高真空、常温下的质谱仪，是接口技术所要解决的难题。必须使足够多的等离子体在这两个压力差别非常大的区域之间有效传输，而且在离子传输的全部过程中，不应该产生任何影响最终分析结果可靠性的反应，即样品离子在性质和相对比例上不应有变化。

ICP-MS 的接口是由一个冷却的采样锥（大约 1 mm 孔径）和截取锥（大约 0.4～0.8 mm 孔径）组成的。离子首先通过采样锥，再进入由机械泵支持的第一级真空室，在此室中形成了一个超声喷射流。喷射流的中心部分通过截取锥孔，被吸入的含有离子的气体以超声速度仅在几微秒内就膨胀并进入第一级真空室，而到达截取锥孔。

4. 离子聚焦系统

离子离开截取锥后，必须被传输至质量分析器，离子聚焦系统被用来完成这个过程。离子聚焦系统由一组静电控制的离子透镜组成，其原理是利用离子的带电性质，用电场聚集或偏转牵引离子。光子是以直线传播的，所以离子以离轴方式偏转或采用光子挡板，就可以将其与非带电粒子（光子和中性粒子）分离。透镜将一个定向速度传输给离子，将离子吸向质量分析器，并将离子保留在真空系统中，而不需要的中性粒子则被泵抽掉。

目前，有多种不同的离子聚集系统的设计，但其基本作用是一样的。尽管有时称其为离子光学透镜，但它们的工作原理及结构与 ICP-AES 或 AAS 传统光学透镜并不同。所谓的“透镜”实际上是由一组金属片、金属圆桶或金属圆柱体组成，其上施加一定电压。每个离子透镜的电压都可以根据不同的分析离子最佳化。有些离子透镜系统在截取锥之后有一个或两个萃取透镜（Extraction Lens），其作用是从接口区牵引离子进入透镜系统。这可改善轻质量元素的传输能力，提高其检出限，在全质量范围内得到较为一致的响应信号（因为轻质量元素易被重质量元素排斥出离子束）。

离子透镜系统一般采取两种途径阻挡不需要的中性粒子或光子进入质谱仪。一种是在截取锥后面安置一个接地的金属挡板（光子挡板或影子挡板），该挡板允许离子束在其周围通过，以物理作用阻止光子及中性粒子通过；另一个方法是将离子透镜或分析器略微偏置（离轴设计），正电荷离子由透镜系统引导到质谱分析器，而光子和中性粒子被排除。

5. 四极杆质量分析器

通过离子聚焦系统的离子束进入四级杆质量分析器。质量分析器置于离子光学系统和检测器之间，用涡流分子泵保持真空度为 1.33×10^{-4} Pa 左右。质量分析器的作用是将离子按照其质荷比（m/z）分离。ICP-MS 所用的四级杆有多种不同的设计，其尺寸、形状和材料有所不同，另外，其操作频率也有一些差别。目前，ICP-MS 中用的四级杆一般由 4 根相同长度和直径的圆柱形或双曲面的金属极棒组成。这些金属棒一般由不锈钢或 Mo 制成，有时镀有一层抗腐蚀的陶瓷膜。ICP-MS 中使用的四级杆长度一般为 15～20 cm，直径大约为 1 cm，工作频率为 2～3 MHz。理论上讲，理想的四极杆质量过滤器应该是采

用双曲面极棒，在高频率和高真空下操作。双曲面极棒比圆柱形极棒效果好，高分辨率时离子传输频率更高。高的操作频率意味着高的振荡速率，离子运动速率加快。而真空度高，则气体分子和离子间的碰撞降低，离子的动能扩散减小，因此在峰的低质量端拖尾减少，即丰度灵敏度高。

四极杆工作原理：四极杆的相对两极连接在一起，幅度为 U 和 V 的直流和射频电压分别施加在每根极棒上，一对极棒为正，另一对极棒为负。施加在每对极棒上的电压都具有同样的幅度，但符号相反，亦即有 180° 的相差。在正极棒平面中，较轻的离子有被过分偏转并与极棒相撞的倾向，而感兴趣的离子和较重的离子则有稳定的路径。在此平面中，四极杆的作用相当于一个高质量过滤器。在负极棒平面中，较重的离子有优先被丢失的倾向，而感兴趣的离子和较轻的离子则有较稳定的路径。因此，四极杆在正极杆平面的作用又相当于一个低质量过滤器。当然，正、负平面在物理上是叠合的。因此，在同一离子束上，这两个过滤作用同时发生。这种高、低质量过滤作用的交叉重叠并列产生了这样一个结构，即只允许具有某一质荷比的感兴趣的离子被传输。

被分析的离子沿轴向被引进四极杆装置的一端，其速度由它们的能量和质量来决定。施加的射频电压使所有离子偏转进入一个振荡路径而通过极棒。若适当地选择射频和直流电压，则只有给定的质荷比的离子才能获得稳定的路径而通过极棒，从其另一端输出。其他离子将被过分偏转，与极棒碰撞，并在极棒上被中和而丢失。一般说来，当用四极杆对其传输的质荷比进行扫描时，电压 U 和 V 不断变化，但 U/V 的比值保持不变。随着 U 和 V 的不断改变，不同质荷比离子的操作点将移入一个稳定区域，并通过改变 U 和 V 即可获得一个质量扫描谱。

有的仪器在四极杆的入口处还装有仅加射频的预四极杆，对进入的离子聚焦，以保证离子高效、平稳地进入并不易使主四极杆被沾污。在出口处装有仅加射频的后四极杆，将离开主四极杆的离子聚焦到检测器入口，提高检测效率。

6. 离子检测器

四极杆系统将离子按质荷比分离后最终引入到检测器，检测器将离子转换成电子脉冲，然后由积分线路计数。离子检测器有多种，如连续或不连续打拿极电子倍增器、法拉第杯检测器、Daley 检测器等。早期的四极杆 ICP-MS 系统采用的是一种连续打拿极电子倍增器（Continuous Dynode Electron Multiplier），这种检测器也叫通道式电子倍增器（Channel Electron Multiplier，即 CEM），目前很少使用。现在的 ICP-MS 系统采用的是一种不连续打拿极电子倍增器（Discrete Dynode Electron Multiplier）。这两种检测器的基本原理都是基于二次电子发射过程，其主要区别是二次电子发射的打拿极的设计结构不同。前者是一个弯曲的通道式打拿极，而后者是由多个分立的打拿极阵列组成。不连续打拿极电子倍增器（或分立打拿极电子倍增器），一般由 12～24 个分立打拿极组成，相应的工作增益是 10^4～10^8 之间。打拿极上涂有具有很强的二次电子发射能力的金属氧化物。检测器通常离轴放置，以进一步减少来自离子源的杂散辐射以及中性粒子的背景。当来自四极杆的离子撞击第一个打拿极之前，先通过一个弯曲的路径，撞击第一个打拿极后，它释放二次电子。打拿极电子路径的设计将二次电子加速到下一个打拿极。这个过程在每个打拿极上重复，产生了电子脉冲，最终到达倍增器的接收器。当任

何一个带电粒子或中性粒子、离子或电子撞击一个涂有特定物质的表面，都可以引起原子外层的电子的释放作用。释放的二次电子的数目取决于入射的粒子的类型和能量，以及它的入射角度、入射面的材料以及表面积等性质。电子倍增器通常有一个有限的寿命，它取决于总的累积放电，即输入离子×增益。超过这个寿命，内表面涂层不再起倍增作用，倍增器需更换。

电子倍增器的运行需要一个低于 6.65×10^{-3}Pa（5×10^{-5}Torr）的真空环境。否则，检测器室内将产生寄生放电现象。一个离子在收集器上产生一个大约为 10^8 的电子脉冲。电子倍增器暗电流的计数率很低，一般每秒只有 1 计数或更低。电子倍增器如已开启，最好放在无尘、干燥的放有干燥剂的玻璃干燥器中保存。为了延长其使用寿命，施加的电压应保持在能达到所要求性能的最小值。操作电压应缓慢增加，直到达到脉冲计数倍增器的平台。

检测器的动态线性范围在实际应用中非常重要。普通的电子倍增器采用的是电子脉冲检测模式，所以线性范围只有 5 个数量级。早期采用过一些扩展线性范围的方法。如以一个已知和稳定的比例使离子束衰减，即通过改变极棒和检测器之间一些出射透镜上的电压使离子束散焦而实现；也有采用降低施加于检测器上的电压以改变检测器的增益，然后用标准模拟方法测量产生的电流。采用较多的方法是电子倍增器和法拉第杯两种检测器联用。通道式检测器检测低离子流信号，而法拉第杯检测器检测高离子流信号。法拉第杯实际上是一个没有增益的金属电极，所以只能测量高离子流，其工作范围较低（10^4 cps*）。法拉第杯存在的问题是由于测量离子流的直流放大器的时间不变，所以扫描速度比较慢。这就不适合于 ICP-MS 中的传统脉冲计数所要求的快速扫描速度，因而限制了它处理快速瞬时信号的能力。两种方式之间需要快速切换为有些应用带来了不便。

随着 ICP-MS 仪器的迅速更新换代，离子检测器也在不断发展，现在可以只使用一个电子倍增器来扩大动态范围。这种检测器叫双模式检测器，采用脉冲计数和模拟两种方式，可同时测定同一个样品中的低浓度和高浓度，线性范围达 8～9 个数量级。采用全数字电子倍增器，自动切换灵敏度范围，甚至可达到 12 个数量级。现在的仪器多采用双阶不连续打拿极检测器（Dual-stage Discrete Dynode Detector）。这种倍增器的测量电路设计，可以实现一次扫描同时测量脉冲和模拟信号，采用中间部位的打拿极进行模拟离子信号测定。当测量大于离子阈值（极限值）的信号时，信号通过模拟电路处理；当测量的信号低于离子阈值时，信号继续直通其他的打拿极联级放大以脉冲方式检测。脉冲计数模式的线性范围一般在 0～10^6 cps，模拟在 10^4～10^9 cps。不过，这两种检测方式有一段交叉检测范围，即从 10^4～10^6 之间，可得到脉冲和模拟两种检测信号。这两种信号必须进行归一化，使两条直线合并为一条直线。这就需要做一种交叉校准（Cross Calibration），将模拟和脉冲输出量都统一为每秒脉冲计数。交叉校准一般是根据已知的模拟电压、输出电流、计算出模拟和脉冲之间的转换系数，然后将模拟信号转换为脉冲信号。做了全质量范围的交叉校准后，这种双模式检测器一次同时扫描能够达到大约 8～9 个动态线性范围。

* cps：（counts per second）每秒计数值。

7. 真空系统

质谱技术要求离子具有较长的平均自由程，以便离子在通过仪器的路径中与另外的离子、分子或原子碰撞的几率最低。因此，ICP-MS 的接口、聚焦系统、四极杆分析器以及检测器必须置于真空系统中。ICP-MS 采用一种称为差压抽气的技术，通过几个分立的真空级使压力逐渐降至要求的值。每级都有自己的密封真空室和抽气泵。第一级真空室，即接口处，采用一个机械泵，大量被提取的气体在此级排出。在装有离子透镜的第二级真空室，压力约为 10^{-2}Pa，这级真空的气体实际上全都来自通过截取锥的等离子体。第三级为四极杆和检测器系统，需要真空压力应为 10^{-4}～10^{-5}Pa 或更好。高真空的实现一般是由机械泵和涡轮分子泵串联完成。机械泵作为前级泵先将体系抽到 10^{-1}～10^{-2}Pa，然后再由涡轮分子泵继续抽到高真空。ICP-MS 通常采用两个涡轮分子泵维持从离子聚焦系统到四极杆和检测器系统的真空。现在有的四极杆 ICP-MS 仪器采用一个高效二合一涡轮分子泵即可。

8.3 ICP-MS 分析技术的特点

ICP-MS 目前在痕量和超痕量分析领域应用广泛，这是由于其具备其他监测分析方法没有的特点：

（1）多元素快速分析能力。ICP-MS 可在 1 min 内定量分析几乎所有金属元素及一些非金属元素。

（2）灵敏度高，检出限杰出。1ng/ml 计数率一般可达每秒数万至上百万，检出限一般可达 ppq 至 ppt 级，被公认为是目前检出限最低的多元素分析技术。

（3）线性动态范围宽。一般线性动态范围可达 10^8～10^9，即可在一份溶液中实现 ppt 至数百 ppm 含量元素的同时测定。在稀释倍数为 1 000 时，对应原固体样品中 ng/g 至百分之几十的含量。

（4）干扰相对较少。等离子体质谱的谱图比较简单，每个元素只产生一个或几个同位素的单电荷离子峰，总数为 210 条单电荷离子谱线，还有少量双电荷离子和简单的多原子组合离子峰。

（5）样品的引入和更换方便，且便于与其他进样或在线分离技术联用，如流动注射（FI）、超声雾化（USN）、激光（LA）、电热蒸发（ETV）、气相色谱（GC）、液相色谱（LC）等。

（6）分析精密度高。现代仪器的短期精密度为 1%～2%，长期精密度优于 5% RSD，同位素测定精度可达 0.1%。

（7）可提供同位素信息。既可进行同位素比值测定，又可进行同位素稀释分析。

（8）灵活的测定方式。可提供扫描、跳峰、扫描跳峰结合和单离子测定等方式。

8.4 ICP-MS 分析中的干扰及解决途径

任何一种分析方法都会存在干扰因素，ICP-MS 中的干扰可分为两大类，即质谱干扰

和非质谱干扰（或称基体效应）。

第一类干扰可进一步分为四类：同量异位素重叠干扰；多原子或分子质谱干扰；难熔氧化物干扰；双电荷离子干扰。

第二类干扰大体上可分为：抑制和增强效应；由高盐引起的物理效应。

8.4.1 质谱干扰

1. 同量异位素干扰

同量异位素干扰是样品中与分析离子质量相同的其他元素的同位素引起的质谱重叠干扰。如 ^{48}Ti 受 ^{48}Ca 的同量异位素干扰，^{70}Ge 受 ^{70}Zn 的同量异位素干扰。这类干扰是已知的，可以通过选择无干扰同位素或数学校正公式解决。如对于 ^{48}Ti 受 ^{48}Ca 的同量异位素干扰，可以选择 ^{47}Ti 或 ^{49}Ti 测定，也可通过测量 ^{43}Ca 和测量一个合成溶液中 ^{43}Ca 与 ^{48}Ca 的比值，就可以对 ^{48}Ca 在 ^{48}Ti 上的干扰进行校正。周期表中大多数元素都至少有一个（如 Co）或两个（如 Sm），甚至三个（如 Sn）同位素不受同量异位素干扰。只有 In 是个例外，它的一个同位素 ^{115}In 与 ^{115}Sn 重叠，而另一个同位素 ^{113}Sn 又与 ^{113}Cd 重叠。一般而言，具有奇数质量的同位素不受质谱重叠干扰，而具有偶数质量的许多同位素则相反。需指出的是，在 m/z=36 以下，不存在同量异位素干扰。同量异位素重叠干扰除了来自样品基体或溶样酸中的元素外，还有一些来自等离子体用的氩气以及其中的杂质，如 Kr、Xe 等。

2. 多原子或分子质谱干扰

多原子或分子质谱干扰是 ICP-MS 中见到的最严重的干扰类型。这是两个或多个原子离子结合产生的干扰。在实际应用中，这种干扰比元素的同量异位素重叠干扰更为严重。多原子离子被认为是主要产生于膨胀过程中的离子分子反应。多原子离子干扰其表现形式大都以氧化物、氢氧化物、氢化物等形式存在，出现大量的多原子离子峰。但这些峰均明显地存在于 82 m/z 以下。

多原子或分子质谱干扰形成的因素很多，但一般是与所用的等离子体气、雾化气、溶剂和样品中的基体成分、共存的分析元素或来自周围空气中的氧气或氮气有关。如在氩等离子体中，氩离子与许多离子结合形成质谱重叠非常普遍：丰度最大的 ^{40}Ar 与氧结合形成 $^{40}Ar^{16}O$ 干扰 ^{56}Fe 的测定；$^{38}Ar^{1}H$ 干扰 ^{39}K 的测定。氩还会与溶解样品所用的酸形成许多多原子离子干扰，如 ^{40}Ar 与盐酸中的 Cl 离子结合形成 $^{40}Ar^{35}Cl$，干扰 ^{75}As 的测定。

样品中的元素会与水或空气中的氧、氢形成的氧化物、氢氧化物、氢化物离子。这些干扰一般是在进入接口之前在等离子体的较冷区域很快形成的。

多原子离子形成的程度，也就是实际干扰问题将取决于多种因素，其中包括离子提取的几何位置、等离子体及雾化系统的操作参数，更重要的是取决于酸和样品基体的性质。另外，多原子离子形成的程度还与特定的仪器设计有关。多原子离子干扰是可以预测的，可根据基体类型推算出哪些多原子离子干扰可能出现。另外，一些仪器制造商提供的软件也可用来进行干扰检查和干扰校正。有些多原子离子干扰，可以用试剂空白进行校正。然而，在给定的质量处，这些干扰峰可能比被测物的贡献还要大，因此若进行

校正就可能会导致分析结果的明显误差。另外，多原子离子信号不如被测物离子信号稳定，因此，在进行校正时将引入另一个误差源。

3. 难熔氧化物干扰

难熔氧化物干扰是指难熔元素与氧结合而形成的氧化物离子对质量相同的分析离子的重叠干扰。对基体形成的氧化物干扰可以预测，因为其质量出现在离子母体质量（M）的$M+16$、$M+32$ 或$M+48$ 处。难熔氧化物离子可能存在于等离子体中，这些干扰离子通常是由于样品基体不完全解离或是由于在等离子体尾焰中解离元素再结合而产生的。氧化物离子的产率通常是以其强度对相应元素峰强度的比值来表示，即 MO^+/M^+。具有最高氧化物键强度的那些元素通常都有最高的MO^+离子产率，如Ce，因此一般仪器用CeO/Ce的比率来表征仪器的氧化物干扰水平。

氧是以水蒸气和雾化器产生的气溶胶雾滴的形式进入等离子体的，所以 MO^+/M^+与雾化气流速和 RF 正向功率的关系很大。一般而言，MO^+/M^+比值随载气流速的增大而增大，随入射功率的增大而降低。这是因为雾化气流速决定了等离子体中心通道中分子有效解离的位置。若增加雾化气流速，其解离位置将移向更远处，即温度较低处，同时样品在等离子体中的停留时间缩短，所以氧化的产率增大；反之，低雾化气流速时增加了样品在等离子体中的滞留时间，导致样品更完全解离和更低的氧化物产率。

4. 双电荷离子干扰

在 ICP 中，大多数离子都以单电荷离子形式存在，但也存在一些多电荷离子。与单电荷离子不同，它的峰出现在 1/2 质量处。等离子体中双电荷离子的形成受元素的二次电离能和等离子体平衡条件控制。所以，只有二次电离能低于 Ar 的一次电离能的那些元素才形成明显的双电荷离子。载气流速能影响双电荷离子的产率。在非常低的载气流速条件下，等离子体的温度增高，双电荷离子产率较高。不过，在正常操作条件下，双电荷离子的产率通常都较低（$<1\%$）。此类干扰可以通过对雾化气流、RF 功率、等离子体的采样位置的最佳化降低。在实际应用中，双电荷离子干扰一般很少，不过有时也会有干扰问题。如样品中有较高含量的 Ba，则应该考虑到 $^{138}Ba^{2+}$对 ^{69}Ga 的干扰的可能性。

8.4.2 解决质谱干扰的途径

目前，四极杆 ICP-MS 解决质谱干扰除了上述的仪器条件最佳化外，最常用的方法主要有：测定前分离干扰元素、数学校正法、冷等离子体技术、碰撞-反应池技术。

1. 分离干扰元素

对于基体产生的质谱干扰，最常用的首选方法是除去基体。通常采取共沉淀过滤分离基体、色谱自动分离富集法等。如对于含有高氯化钠和氯化镁的海水中痕量元素的分析、熔融法分析地质样品中稀土等元素，以及高纯稀土化合物中的杂质分析，就经常采用分离富集的方法。

2. 数学校正方法

数学校正法在实际分析中应用比较多，一般情况下，可以得到比较满意的结果。但如果遇到干扰元素浓度特别高，而分析元素浓度很低的情况时，数学校正法误差较大，甚至无法应用。现在大多数仪器的软件都有多原子离子干扰信息及数学校正程序。

3. 冷等离子体及屏蔽炬技术

如果干扰强度很大，而分析信号又很弱，则数学校正公式就不是很合适了，必须考虑其他途径解决。其中一种途径是采用冷等离子体技术。该项技术主要是通过修改 ICP 操作参数，降低 ICP 功率，增大载气流速，加长采样深度，利用较低的等离子体温度降低氩基多原子离子的形成。但由于冷等离子体温度太低，对其他大多数元素不能充分电离，所以主要解决 K、Ca、Fe 的测定问题。

等离子体与样品锥之间的放电现象（称为二次放电）会导致多原子离子干扰的产生。而冷等离子体的工作原理就在于尽量地消除等离子体与样品锥之间的电势差。早期的冷等离子体一般为 500～600W，在应用中发现存在一些问题屏蔽炬技术（Shield Torch），这种技术于 1992 年商品化（Agilent 7500），实际上是冷等离子体技术的一种改进。现在已被广泛地用于半导体行业中超痕量元素的分析。其工作原理是在等离子体工作线圈和 ICP 炬管之间，利用一个接地的薄的屏蔽板更为有效地降低了电势差。其最大的优势在于可以使用较高的 ICP 输出功率（900～1 000 W），而同时能消除二次放电，使得多原子碎片无法再离子化，大大降低了背景噪音，减少诸如 ArH、Ar、ArO、C_2、ArC 的干扰至 ppt 级，从而获得 K、Ca、Fe 等元素的检出限至亚 ppt 级。与早期的冷等离子体技术相比，又叫高功率的冷等离子体技术。

4. 碰撞-反应池技术

碰撞-反应池技术是解决 ICP-MS 多原子离子干扰的一个重要突破，其原理和运用源于有机质谱分析中混合物的结构分析以及离子-分子反应的基础研究。20 世纪 90 年代末期用于 ICP-MS。该技术是在截取锥和质谱仪之间安置了多极杆（四极杆 Quadropole，六级杆 Hexapole 或八级杆 Octapole）碰撞-反应室，其中填充适当的气体，通过与多原子离子进行碰撞或反应以消除多原子离子。碰撞-反应池技术可以选择性地减少基体干扰，由于碰撞反应池是由多极杆构成，通常仅由射频驱动，所以这种多极杆不像传统的四极杆，不能分离质荷比，只有聚焦离子的作用。

碰撞-反应池技术消除干扰的机制可分为两种类型，一种是动能分辨，即通过碰撞裂解减少或消除干扰离子，采用六极杆或八极杆系统以动能分辨的机制，控制二次反应，识别干扰离子和分析离子；另一种是质量分辨，即通过化学反应作用（包括电荷转移和原子转移）消除干扰离子，采用四极杆系统以质量分辨的机制控制二次反应，识别干扰离子和分析离子。

不过，无论哪种类型的碰撞-反应池技术，都不是万能的。一种系统并不能解决所有的干扰问题，而且许多系统都过于复杂，分析样品的类型不同，要求建立的分析方法也不同。因此，一些 CRC 系统只能在某种特定条件下对一种简单样品基体中的少数元素进

行测定。在具体应用中，分析工作者可根据具体的分析要求对这些消除干扰的方法进行选择，根据实际分析要求选择特效的分析方法。

8.4.3 非质谱干扰及其校正

1. 非质谱干扰的产生

非质谱干扰有时也称为基体干扰，可分成两类：由溶液中溶解的或未溶解的固体所产生的物理效应；被测物的抑制或增强效应。

ICP-MS 最大的一个局限性是含盐量，即可溶解固体总量（TDS）不能太高。一般要求最好控制在 0.2%以下。含盐量高会引起锥孔逐渐堵塞，由此导致分析信号的漂移。尤其是在最初的 20 min 内，在被测物信号稳定之前，由于盐分在采样锥孔上沉积，信号就迅速下降。为了减小在分析开始时的信号迅速下降的问题，可先使系统达到平衡，即在分析前先喷入与未知样品具有类似组成的溶液大约 20 min。这样，在分析的最初阶段，损失逐渐变小。一旦信号达到一个稳定态，再开始进行定量测定。

空间电荷效应是 ICP-MS 中基体干扰的主要原因，通常表现为分析元素的信号受到抑制。在等离子体和超声射流中，该离子电流被一个相等的电子流所平衡，因此，整个离子束基本上呈现出电中性。然而，当离子束离开截取锥后，由透镜建立起来的电场将收集离子而排斥电子。电子将不再存在，以使离子被束缚在一个很窄的离子束中，这个离子束在瞬间内不是准中性的，但离子密度仍然非常高。同电荷离子间的相互排斥，离子束明显膨胀，限制了能被压缩在一个给定尺寸的离子束中的离子总数。因此，高密度离子流将产生空间电荷效应。若同样的空间电荷力作用在所有离子上，则轻离子受影响最大，被偏转最严重。与重离子的情况相比，更多的轻离子在透镜容纳体积之外就被偏转。而重基体离子本身不易被偏转，因此，它们仍靠近离子束中心，在这个位置上，它们对轻离子可以产生最严重的影响。这就是轻元素灵敏度偏低，以及必须对轻、重离子施加不同聚焦电压的原因。

这些空间电荷效应是 ICP-MS 基体效应的主要根源。空间电荷效应与干扰物和被测物的质量关系很大，重基体离子抑制分析物信号的情况比轻离子更为广泛。重分析物离子受到基体抑制的情况轻于轻分析物离子，所以在大量重基体元素中测定微量低质量元素时，抑制效应非常严重。

2. 非质谱干扰的校正方法

在实际分析过程中，由于上述原因，分析信号受到严重影响，必须采取适当措施校正这种基体干扰。常用的方法有外标校正法和内标校正法，有时也采取适当的基体匹配法。

8.5 应用

ICP-MS 技术已广泛地用于环境、地质、工业、食品、医药和科学等领域。尽管不同领域所分析的样品类型和其应用目的不同，但通常可分为两种基本应用：一种是元素分

析，另一种是同位素比值分析。元素分析又可为元素含量分析、元素微区分布分析以及元素化学形态分析，其中元素含量分析应用最为广泛。

8.5.1 元素定量分析

ICP-MS 仪器检出限非常卓越，有的可达 ppt 级，可分析的元素范围很宽，为同时测定周期表中的绝大多数元素提供了可能。然而，和任何其他分析技术一样，在实际分析中都会有其局限性，不可能在同一份溶液中同时测定所有元素。这其中既有样品的前处理问题，也有质谱干扰等问题。例如，一般的敞开容器酸溶法对于一些难溶的元素如 Zr、Hf 及稀土元素等，常因溶解不完全或在使用 HF 时生成难溶氟化物而导致测定结果偏低；而且敞开溶样法会使易挥发元素损失，污染也不易控制，试剂空白高，影响某些痕量和超痕量元素的实际检测能力。有些元素，如铂族元素尽管仪器检出限很低，但对于含量接近背景水平的地质样品而言，必须采取试金法或其他分离富集技术才能达到要求。因此，在实际工作中，一般都是针对某些特定的元素组进行分析。例如，将稀土元素和铂族元素分为一组，而将锆、铌、铪、钽，钍和铀分为一组，钼、钨和铊为一组。由于稀土和锆、铪等元素采用普通酸溶结果一般偏低，往往采用碱熔法。其中 $LiBO_2$ 熔融法因熔剂用量小（样品的 3 倍），可避免太高的稀释倍数影响检出限。熔融后根据对检出限的要求及样品中被测元素的含量，或直接测定，或采用其他方法（APDC 沉淀、铜铁试剂沉淀、离子交换等分组分离方法）富集痕量元素并使之与基体分离之后测定。一般直接测定对固体样品的检出限（稀释 500～1 000 倍时）可达 ppt 级。大多数基性岩样品中，稀土总量达几十 ppm 以上，可不经分离直接测定。对于稀土总量仅为 ppm 级的超基性岩样品，则通常采用阳离子交换分离富集后测定。不过，随着 ICP-MS 新方法的研究进展，同一份溶液中可同时测定的元素越来越多。由于一般酸溶法测某些难溶元素结果偏低，碱熔法又引入较多盐类，人们采用 PTFE 内衬加钢套容器，用 $HF-HClO_4-HNO_3$ 或 $HF-HNO_3$ 密封式低压消解法在长时间（24 h）、高温（190℃）条件下解决普通地质样品中难溶元素（如 Zr、Hf 等元素）的溶解问题。采用这种方法可同时测定包括稀土、锆、铌、铪、钽、钍、铀和一些常规金属等元素。密封酸溶法也有一定的局限性，如关于 Zr 和 Hf 的测定，对某些实际样品分析，如古老的高压变质岩仍存在分解不彻底的问题。该方法测定铝含量高的样品时，由于氢氧化铝在复溶时析出，造成有些元素共沉淀，从而使结果偏低。对于这样一些特殊基体样品或一些标样定值分析，有时还必须采用熔融法或其他方法。采用偏硼酸锂熔融分解地质样品，把提取液中的碱性沉淀，通过过滤分离掉大量熔剂，再将沉淀用酸复溶后用 ICP-MS 可测定全部稀土等元素。

地质样品中铂族元素过去多用传统的经典火试金法，如铅试金法（Pb-FA）或湿法处理样品，比色、发射光谱或中子活化技术测定。自从有了 ICP-MS 以后，ICP-MS 在铂族元素测定中得到了迅速发展和广泛应用。在众多的样品前处理方法中，锍镍试金-碲共沉淀法可有效富集数十克复杂成分样品中的金和 6 种铂族元素，该技术与具有极低检出限的等离子体质谱技术相结合，近年来被越来越多的实验室作为贵金属分析的常规方法。

ICP-MS 已经广泛用于各类环境生物样品中的多元素或单元素分析。环境、地质、饮

食等领域要求对各种水样中的痕量无机元素进行检测，包括河水、湖水、海水、盐湖水、地下水、污水等。ICP-MS 对于淡水中痕量无机元素的分析是最方便、适用的技术。样品不需要特别处理，只要经过滤、酸化即可。如能控制采样、容器等的污染，重金属元素的测定限可达 10^{-2}ppb。水样中的 Fe、Ca、Mg、K、Na 等常见元素的测定要采用特殊技术以克服 Ar、O、H、N、C、Cl 等组成的复合离子的干扰，如冷等离子体、碰撞室、动态反应池等技术，或用 ICP-OES 或 AAS 等技术进行补充。海水、盐湖水则要求稀释或经分离富集后测定，与 FI、ETV 结合是可行的在线分离富集方法。

ICP-MS 在半导体、冶金等工业领域得到了普遍应用。现代超纯半导体材料的杂质分析是一个很大的挑战，对分析方法的灵敏度和准确度提出了极高的要求。被分析的杂质往往是常见元素，这些元素基本处于 ICP-MS 的复合离子干扰区（低质量区），所以采用 ICP-MS 分析时，必须克服此类干扰。冷等离子体和动态反应池技术在解决这些干扰问题中起很重要的作用。高纯金属或合金材料中的杂质分析，光谱类方法的难度较大。因为 Fe、W、Mo、V、Ti、Nb、Ta、稀土等元素往往是多线元素，以此为基体的样品所产生的谱图极为复杂，淹没了许多被测杂质元素的分析线。而对于 ICP-MS 来说，因干扰少、灵敏度高，是高纯材料中杂质分析的很好的技术。不过，在此类分析中需注意基体元素与 Ar、O、H、Cl、N、S 等形成的复合离子及基体元素的二价离子对被测元素的潜在干扰。

对于测定各种样品中的痕量金属元素来说，ICP-MS 是一种强有力的多元素同时分析技术，但对于卤素，即 Cl、Br、I 等，由于其电离电位较高，在氩等离子体中灵敏度都比较差，加之样品处理复杂等因素，所以应用、报道的不多。不过，尽管卤素的第一电离能比较高，如碘的第一电离能为 10.45eV，在氩等离子体中只能达到大约 25%的电离，但和其他分析方法相比，还是具有比较高的灵敏度。目前已有一些采用 ICP-MS 测定生物样品如奶粉、血液以及尿液等样品中碘的应用。对于地质样品，如何正确处理样品以及选择测定溶液的介质，是准确测定样品中碘的关键。采用碳酸钠和氧化锌混合熔剂半熔法处理土壤、沉积物等地质样品，用水提取待测定元素并用强酸型阳离子交换树脂分离钠、锌等大量金属阳离子，或采用氨水封闭溶样法，可以用 ICP-MS 同时测定溴、碘。

8.5.2 元素化学形态分析

ICP-MS 是目前人们公认的最灵敏、选择性最高及最可靠的色谱检测系统，尤其适合元素及同位素分析。HPLC 与其的联用技术已日趋成熟，并已广泛用于环境化学中的形态分析。由于它的高灵敏度，许多科学家应用 ICP-MS 作为元素选择性检测器。形态分析的研究真正引起广泛重视并得到迅速发展是在过去 10 年期间。这主要是因为电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）技术的发展，该技术极高的检测灵敏度以及可以方便地与分离技术联用的特点为形态分析提供了强有力的检测手段。最近几年来，形态分析的研究报道急速增长，每年发表 400～500 篇文章。据统计，大约有 1/3 的形态分析文献采用的是 ICP-MS 检测。ICP-MS 还可应用等离子体质谱进行同位素稀释法分析以使测定结果不受样品基体的干扰，应用同位素标记法显示元素在分析过程中的形态的转变，用以验证联用方法的有效性。

8.5.3 同位素比值分析

同位素比值测量在一些研究领域具有重要意义，如在天然同位素变化以及年代学研究中对稳定同位素以及长寿命放射性核素的测定、燃料的质量评价、放射性废料控制以及环境监控、考古学研究、生物和医药学中的示踪研究、化学反应以及新陈代谢研究、同位素稀释法等。热电离质谱（TIMS）在同位素比值分析中一直占据优势地位。尤其是多接收器的 TIMS 24h 长期测定精密度可达 0.002%。自从 ICP-MS 出现以来，尤其是近年来，由于等离子体质谱仪器的发展，TIMS 正在不断被 ICP-MS 所取代。这主要是因为 ICP-MS 不仅具有杰出的灵敏度、好的准确度和精密度，而且样品制备简单，可测定几乎所有元素，样品分析速度快，样品需要量少。在 ICP-MS 发展的初期，就有人预言该技术将在同位素比值分析方面发挥极大作用。但由于四极杆质量分析器测定同位素比值的精度很难优于 0.1%（一般为 0.1%～1%），而一般同位素分析，尤其是地质定年分析，要检测出样品间同位素比值的差异通常都需要极为精确的测量方法，所以其初期应用仅局限在一些要求可以放宽的应用中，如地质和环境研究中 Pb 来源的鉴别、地质样品中 Os 和 Re 同位素比值测定、生物和医学研究中稳定同位素示踪剂的应用等。但最近几年来，随着 ICP-MS 技术的进步以及其他质量分析器的出现，如多接收器的高分辨磁扇形等离子体质谱仪以及飞行时间等离子质谱仪，同位素分析精密度大大改善，与传统使用的热电离源质谱（TIMS）、二次电离质谱（SIMS）等技术相比具有了真正的竞争力。等离子体的离子化效率比 TIMS 高一个数量级左右，许多 TIMS 无法测定或难以测定的高电离能元素，利用 MC-ICP-MS 都可以精确测定其同位素组成，而且 ICP-MS 可以方便地实现与激光系统联用，直接用于测定固体样品微区的分析，由此大大拓展了同位素年代学和地球化学的研究范围。

同位素比值分析的另一个重要应用是同位素稀释法。同位素稀释法的原理是在样品中掺入已知量的某被测元素的浓缩同位素（同位素稀释剂）后，测定该元素的同位素比值变化，据此计算出样品中该元素的浓度。稀释剂与样品达到化学平衡后，其同位素比值即被“固定”，不再随以后任何化学处理等过程而改变，不必再追求全回收率。可以说同位素稀释剂具有理想内标的特性，这种方法是元素分析最准确可靠的方法，非常适于用做标样定值。

8.6 ICP-MS 主要性能指标

（1）灵敏度（Sensitivity）：单位时间内，对单位浓度的某元素测量得到的信号计数。通常表示为计数/ng、计数/ml 或计数/s（cps）。

（2）检出限（Detection Limit）：空白溶液 11 次测定信号的 3σ 所对应的浓度值。

（3）测定质量范围（Detection Mass Range）：质谱仪可测定的 *m/z* 范围，单位为 amu。

（4）分辨率（Resolution）：将两相邻质谱峰分开的能力，一般用质谱峰高的 5%处的峰宽度（amu）表示。

（5）丰度灵敏度（Abundance Sensitivity）：两个相邻峰之间的重叠程度，定义为 *M*+1

或 $M-1$ 与 M 处的信号比。

（6）线性动态范围（Linear dynamic range）：浓度与信号响应之间成线性关系的范围。

（7）短期稳定性（Short Term stability）：质谱仪在较短时间内测量的结果的稳定程度。一般以 20 min 内，对含有适当元素浓度的溶液等时间间隔的连续 11 测定所获得强度的精密度（*RSD*），通常用百分数表示。

（8）长期稳定性（Long Term stability）：质谱仪在较长时间内连续测量的结果的稳定程度。一般以 2～4 h 内，对含有适当元素浓度的溶液等时间间隔的连续 11 测定所获得强度的精密度（*RSD*），通常用百分数表示。

（9）同位素比值测定精度（Precision for Isotope Radio Determination）：同一元素或不同元素的两个同位素的比值测定精度（*RSD*），通常用百分数表示。

（10）氧化物离子产率（Oxide ion yield）：氧化物离子与其母体离子强度的比值，一般以 MO^+/M^+ 的百分比表示。

（11）双电荷离子产率（Doubly charged ion yield）：双电荷离子强度与单电荷离子强度的比值一般以 M^{2+}/M^+ 的百分比表示。

（12）背景（Background）：在没有分析元素离子引入时，检测器所测量到的信号响应。

8.7 仪器日常维护

1. 进样系统（蠕动泵、雾化器、雾化室、炬管）

样品引入蠕动泵管的好坏直接影响信号的稳定性，所以应经常检查，定期更换建议一星期更换一次（大约 40 h 工作时间）。排废液管使用期限可以长一些，但也必须经常检查，以防排废不畅，引起雾化室内废液聚集，影响信号并最终导致等离子体熄火。同时管子如果老化破裂，酸溶液会腐蚀蠕动泵。仪器运行期间可以观察进样管和排废管内的气泡以判断进出是否正常。如果喷入高浓度的有机溶剂，应该换上有机溶剂专用泵管。分析完毕切记松开泵管。

雾化器和雾化室应定期清洗。注意同心气动雾化器最好不要采用超声波清洗或放在玻璃烧杯中煮沸清洗，以免损坏雾化器内的注入管。交叉气动雾化器可以采用超声波清洗。清洗液可根据情况采用一般清洗玻璃器皿的洗液，或一定浓度的热王水或硝酸、盐酸浸泡清洗，最后用去离子水充分洗净。注意不要让雾化室的 O 形环接触到酸液。如雾化室内壁出现挂水珠现象，一般可喷入 1%的 HF 溶液 1 min，但刚喷完后不能立刻分析硼、硅等元素。

同心雾化器容易出现堵塞现象，仪器运行期间注意观察内标元素的信号，如信号明显降低，而雾化器压力有显著变化（增大），应考虑雾化器堵塞的可能性。如雾化器压力降低，则可能漏气或雾化器损坏。雾化器的堵塞可能有两个原因，第一个原因可能是悬浮固体堵塞在中间的样品提升细毛细管（内径约 0.3 mm）中。避免雾化器堵塞的途径有：

（1）在氩气管路中安装一个过滤装置，在线过滤氩气瓶或气路中可能存在的颗粒物。

（2）过滤有悬浮物的样品溶液。

（3）清洗雾化器。可用 3%～5%的王水溶液在线清洗。如雾化器喷嘴由于高盐积累引起的堵塞可以通过清洗解决，如属于溶液中悬浮颗粒物堵塞，则一般需要疏通。雾化器内管直径一般是由里往外逐渐变细，所以必须采用反向疏通。建议首先采用反压冲洗法，即将一段合适的塑料管一头套在雾化器的出口处，另一头套在一个装有蒸馏水的洗瓶的出口端，用手挤压洗瓶，使产生的压力水柱将堵在管内的颗粒物反冲出去。另一个比较有效的办法是采用一根较硬的人发丝从雾化器的出口处小心伸进去，将颗粒物反捅出去。切忌采用金属丝或洗涤用毛刷丝或塑料丝捅。

第二种类型的堵塞是由于含高盐量的样品中盐类在雾化器的环状气流通道形成盐分结晶引起的。这干扰了雾化器的运转，并可能使信号减小，最终将导致雾化器无法工作。然而，在此情况发生之前，向系统中引入一些蒸馏水可逐渐地使这个盐析过程逆转，但一旦雾化停止，则需对沉积的盐分进行机械处理或清洗雾化器。

炬管也应定期清洗，如炬管是可拆卸的，可将内管取下用热王水浸泡或煮沸，最后用去离子水充分清洗，炬管洗净后可自然放干或用吹风机吹干后使用。清洗时间可根据洁净程度而定。如炬管内管的嘴部明显烧蚀，则应该更换，否则钠和其他一些元素的背景值会增大。可采用放大镜检查雾化器的内管出口处是否损坏，如发现任何细小的损坏，都必须更换，否则将影响样品雾化效率和信号的稳定性。

2．接口（采样锥和截取锥）

采样锥和截取锥的条件影响信号的灵敏度和背景水平。采样锥是可拆卸更换的，通常用螺钉固定在水冷金属基座上。镍采样锥耐用，通常可使用几个月。不过，注意尽量不要将高酸度或高盐度样品溶液引入等离子体并保证锥基座和水冷板之间的热接触良好。反复分析 10%的硫酸溶液将使锥的寿命减少至数天。若想尽量延长锥的寿命，必须小心选择酸的类型和酸度。如果锥的表面出现凹痕或不光滑，更易于产生氧化物粒子。所以接口锥必须定期清洗。清洗周期取决于运行时间以及分析样品的含盐量程度。监测第一级真空可得知锥孔情况。如果工作量大的话，最好每日检查清洗。

锥一般是由金属镍精密加工而成。锥孔尤其是截取锥孔非常尖，极易碰损，所以卸取、清洗和安装都必须格外小心。有以下几种清洗锥的方法：

（1）采用超声波在大约 5%的洗涤液中清洗 15 min，然后再用去离子水超声清洗 15 min。

（2）用专用的金属抛光粉和成泥状，由内到外轻轻擦拭锥体内表面和外表面。用水冲洗锥，然后再放到 2%的硝酸中超声清洗 2 min。用去离子水充分洗净，最后用丙酮或空气使其干燥。如果锥明显损坏，则必须更换。

3．透镜系统

透镜系统一般最好由专业维修人员维修检查。如果仪器运行负荷很大的话，最好半年检查一次。如需要的话，应进行清洗。萃取透镜最好每月检查清洗。

4．检测器

电子倍增器通常有一个有限的寿命，它取决于总的累积放电，即输入离子×增益。

超过这个寿命，内表面涂层耗尽，倍增器需更换。所以，尽管新型检测器可以测量高浓度信号，但为了保护检测器的寿命，实际应用中对高浓度样品应尽可能采取稀释或其他方法，尽量避免长时间测量高强信号。

5. 真空系统

真空系统一般不需要日常维修保养。除非长期停运，一般应保持仪器的真空状态。如有问题和仪器厂家联系。机械泵的泵油一般由专业维修人员视情况更换。可观察泵油的颜色，如颜色为深黄色，则需更换。

6. 冷却水系统

冷却水系统非常重要。一般采用去离子蒸馏水。每日检查冷却水进出是否通畅。定期检查液面，定期更换水。

7. 环境（温度、湿度、清洁度）

仪器间最好采用超净实验室设计，保持室内清洁。温度一般保持在 22±1.5℃，湿度 40%～70%。湿度大的季节，必须采用去湿机去湿。

8.8 ICP-MS 仪器操作规程通则

8.8.1 适用范围

本操作规程基本引自“电感耦合等离子体质谱分析方法（ICP-MS）通则”（地质行业标准，起草人：尹明，李冰）。适用于一般样品（固体、溶液）中的金属和部分非金属元素的溶液进样电感耦合等离子体质谱分析方法。可进行快速痕量多元素分析以及同位素比值测定。

8.8.2 方法原理

高频发生器提供的高频能量加到感应线圈上，将等离子体炬管置于线圈中，因而在炬管中产生高频磁场。用微火花引燃，使通入炬管中的氩气电离，产生离子和电子而导电。导电气体受高频电磁场作用形成与耦合线圈同心的涡流区，强大的电流产生高温，从而形成等离子体炬焰并维持。

试样由载气（氩气）带入雾化系统进行雾化，并以气溶胶形式进入炬管的中心通道，在高温和惰性气体中充分电离，离子经透镜系统提取、聚焦后进入质量分析器，并按其不同质荷比（m/z）被分离。离子信号由电子倍增器接收，经放大后进行检测。根据离子的特征质量可定性检测该元素的存在与否，而元素的离子流强度与该元素的浓度成正比，可确定试样中该元素的含量。

8.8.3 试剂和材料

（1）氩气：符合 GB/T 4842 的要求（即纯度不低于 99.99%）。
（2）水：去离子水或高纯水，符合 GB/T 6682 中实验用水二级水规格。
（3）硝酸：等级在分析纯以上的产品，必要时经亚沸蒸馏制备。
（4）高氯酸：优级纯。
（5）盐酸：等级在分析纯以上的产品，必要时经亚沸蒸馏制备。
（6）氢氟酸：优级纯或高纯。
（7）标准溶液：

①单元素标准贮备液：单元素标准贮备液可向有关部门购置，或按 GB/T 6682 规定配制，浓度一般为 1 g/L。

②单元素标准工作溶液：由单元素标准贮备液稀释而得到。

③多元素标准溶液的配制：可由单元素标准贮备溶液，根据元素间和与溶液基体的化学干扰及质谱间的干扰情况分组配制。

④内标元素标准贮备溶液：ICP-MS 分析中多采用 In、Rh、Re 等元素作为内标元素，用于补偿由于基体效应造成的灵敏度漂移和改善测定精度，内标元素标准贮备液可向有关部门购置，或按 GB/T 6682 规定配制。

⑤标准物质：为检验仪器测定数据的准确情况和作为实验测量的质控措施，应根据不同的测试对象，购置相关的标准物质。

8.8.4 仪器

仪器工作环境和对电源的要求应根据仪器说明书规定执行。

仪器应按经批准的检定规程检定合格（可用），并在检定有效期内。

8.8.5 样品处理

1．液体样品

液体样品可根据其组分和介质含量分为直接分析、经稀释或浓缩后分析和经化学处理后分析几种形式。

（1）直接分析：不含有机物及其他特殊介质，TDS 的质量浓度一般应小于 0.2%。待测组分在仪器的线性范围内的样品，如自来水、地表水、地下水等。含悬浮物的上述样品可过滤后进行测定。

（2）经稀释或浓缩后分析：若样品中待测组分含量超出仪器线性范围，或 TDS 质量浓度高于 0.2%，应将样品稀释至满足测定要求的体积；若样品中所测组分含量低于仪器的检出限，则需采用蒸发浓缩或萃取、离子交换等富集方法将待测组分富集后进行测定；若需加入内标，则应在样品最终定容前加入。

（3）经化学处理后分析：对含较高浓度有机物的液体样品，加入硝酸和高氯酸消化，待有机物完全分解后视样品中待测组分含量，并在加入内标后定容至适当体积后上机测定。

若样品 TDS 质量浓度高于 0.2%，而样品中待测组分含量低于仪器的检出限，或需对干扰测定的组分进行分离时，可采用共沉淀、萃取、离子交换等分离富集方法将干扰组分分离后上机测定。

2. 固体样品

（1）生物样品：生物样品包括人体、动物各组织器官及毛发等样品；植物样品包括根、茎、叶、果实、种子等；微生物样品包括菌类、藻类等。

样品处理多采用酸溶方法，根据检测组分含量，称取适量样品于聚四氟乙烯烧杯中，加适量硝酸放置过夜，然后置于电热板上，在 100℃左右加热至样品颗粒消化后，加适量高氯酸，在 130～140℃加热消解，直至白烟冒尽。残渣应为白色，否则应加硝酸、高氯酸重复消解，最后用体积分数为 2%的硝酸溶解，视待测组分含量，并在加入内标后定容，上机测定。应注意，最终样品溶液的 TDS 质量浓度一般应低于 0.2%。

对于难以消解的生物样品，根据所测组分不同，也可采用高压微波或干法灰化后酸分解的方法，即称取一定样品于石英（或瓷）坩埚中，在灰化炉中低温将样品完全灰化，再用 HNO_3 溶解灰分，视待测组分含量，并在加入内标后定容，溶液中 HNO_3 体积分数最终为 2%的 HNO_3，且溶液的 TDS 质量浓度一般应低于 0.2%。

（2）地质、环境地球化学样品：包括岩石、矿产资源（含矿产品）样品及土壤、沉积物、淤泥、矿渣等。

这类样品多采用敞开或密封酸溶方法处理，根据检测组分含量，称取适量样品于聚四氟乙烯坩埚中，用 HNO_3、HF、HCl、$HClO_4$ 分解样品（视样品种类以及所测元素决定加入酸的种类），赶尽 HF 至 $HClO_4$ 白烟冒尽，最后用体积分数为 2%的硝酸溶解，视待测组分含量，并在加入内标后定容，上机测定。应注意，最终样品溶液的 TDS 质量浓度一般应低于 0.2%。

对于难熔样品的分析，可采用碱熔方法分解样品。一般采用过氧化钠或偏硼酸锂为熔剂（根据样品种类不同，过氧化钠与样品的重量比一般为 5∶1～8∶1，偏硼酸锂与样品的重量比一般为 3∶1～5∶1）。也可采用半熔方法（如碳酸钠-氧化锌混合溶剂的半熔法）分解样品。应注意，最终样品溶液的 TDS 质量浓度一般应低于 0.2%。

对于待测组分低于检测限或测定中存在基体或组分间相互干扰的情况时，可在采用溶剂萃取、离子交换等分离富集方法，分离干扰，富集待测组分。

（3）高纯金属及其化合物：根据不同样品，样品处理方法也分为酸溶和碱熔方法，最终样品溶液的 TDS 质量浓度一般应低于 0.2%。

应注意：对于同位素稀释法分析，应在样品溶（熔）解前将同位素稀释剂加入到样品中。

8.8.6 空白实验

以上所有不同类型的样品都应带有相应的过程空白。过程空白与样品处理相同。测

定的样品分析结果应减去过程空白值。

在实际工作中发现空白值变化较大，这是使用的试剂、水或环境气氛的影响，一般应做 3～5 个空白，经统计剔除后扣除。

8.8.7 测量步骤

1. 编制分析程序

在样品分析前，应在计算机上编制与分析该样品相适应的分析程序文件。该文件应包括所要分析的元素及其测定同位素（对于同位素稀释法和同位素比值测定，应选择所需的同位素对）、内标元素及其测定同位素、计算结果时所使用的浓度单位、空白溶液及其在分析程序中的位置、标准溶液及其在分析程序中的位置、标准溶液中元素的分组及其各元素的浓度、分析样品的顺序、样品成分分析的个（次）数、测定结果的表达格式（统计数据的表达）等。

2. 仪器条件的选择

在进行分析前，要根据分析需要选择离子透镜参数、ICP 功率、载气压力及流量、采样深度、溶液提升量、每个通道的积分时间、质谱测量方式（扫描还是跳峰）、仪器分辨率等仪器参数，并在仪器达到稳定后（一般 20 min）用含有适当浓度 Co、In、Ce、Pb、U 的溶液和空白溶液作仪器空白值、灵敏度、稳定性、信噪比、氧化物产率等调谐实验，以确定仪器的最佳工作条件。

3. 样品分析

按照编制的分析程序，依次分析空白、标准和样品。标准与样品间至少要清洗系统 2 min，样品与样品间应根据不同样品和所测定的不同元素，清洗系统 1～2 min，以避免交叉污染。分析结果由计算机打印给出。

8.8.8 分析结果处理

1. 外标法

在 ICP-MS 分析中，仪器对分析浓度的表示多采用外标法（工作曲线法）。待测组分 B 的含量一般用 B 的质量浓度 ρ_B（待测组分 B 的质量除以混合物的总体积）或 B 的质量分数 W_B（待测组分 B 的质量与混合物的质量之比）表示。外标法的结果由计算机打印给出。

2. 同位素稀释法

同位素稀释法按如下公式计算结果：

$$C_s = \frac{M_{sp}K(B_sR - A_s)}{W_s(A_x - B_x)} \tag{8-1}$$

式中：C_s——样品中被测元素的浓度；

M_{sp}——稀释剂的质量；

K——天然元素与浓缩元素的原子量之比；

W_s——样品重量；

A_x——参考同位素的天然丰度；

B_x——浓缩同位素的天然丰度；

A_s——参考同位素在浓缩同位素稀释剂中的丰度；

B_s——浓缩同位素在浓缩同位素稀释剂中的丰度；

R——测量到的参考同位素与浓缩同位素的比值。

3. 质量偏倚的校正

在进行待测元素的浓度计算前，必须对所有测定的参考同位素和浓缩同位素的计数进行同位素质量偏倚校正。同位素质量偏倚的校正公式为：

$$(A/B)_a = (A/B)_t\ (1+a\cdot n) \tag{8-2}$$

式中：$(A/B)_a$——测得的同位素 A 与 B 的比值；

$(A/B)_t$——已知的同位素标准中同位素 A 与 B 的比值；

a——单位质量的偏倚；

n——A 和 B 两同位素的质量差。

4. 质谱干扰校正

在进行待测元素的浓度计算前，还需对质谱干扰进行校正。质谱干扰分为两种类型，一类是指同质异位素重叠干扰，另一类为多原子离子干扰。质谱干扰可采用数学公式校正。

采用数学校正公式校正重叠干扰举例：

（1）同质异位素重叠干扰：如 Cd 的最灵敏同位素 ^{114}Cd 受 ^{114}Sn 的重叠干扰，通过测定 Sn 的其他无干扰同位素如 ^{117}Sn，可以间接计算出 ^{114}Sn 的贡献，公式推导如下：

$$^{114}M_{cps} = {}^{114}Cd_{cps} + {}^{114}Sn_{cps}$$

$$^{114}Cd_{cps} = {}^{114}M_{cps} - {}^{114}Sn_{cps}$$

$$^{114}Sn_{cps} = ({}^{114}Sn/{}^{117}Sn) \times ({}^{117}Sn_{cps})$$

其中，$^{114}Sn/^{117}Sn=0.65/7.68=0.084\,6$，自然同位素丰度比，常数项。

因此，最终干扰校正公式为：$^{114}Cd_{cps} = {}^{114}M_{cps} - 0.084\,6 \times {}^{117}Sn_{cps}$

利用仪器自带软件在线进行 ^{114}Cd 干扰校正时，直接输入：$-0.084\,6\times{}^{117}Sn$。

（2）多原子离子干扰：此类干扰校正比较复杂，校正时要格外注意。

如：^{159}Tb 受 $^{143}Nd^{16}O$ 的干扰，可通过 $^{145}Nd^{16}O$ 间接计算出 ^{143}Nd 的氧化物的干扰贡

献。$^{145}Nd^{16}O$ 强度可通过监控 ^{161}Dy 的强度获得，而在质量数 161 处有 ^{161}Dy 的贡献，通过 ^{163}Dy 间接计算并予以扣除：

$$^{159}Tb_{cps} = {}^{159}M_{cps} - {}^{143}Nd^{16}O_{cps}$$

$$^{143}Nd^{16}O_{cps} = (^{143}Nd/^{145}Nd) \times (^{145}Nd)^{16}O_{cps} = 1.467 \times {}^{145}Nd^{16}O_{cps}$$

$$^{159}Tb_{cps} = {}^{159}M_{cps} - 1.467 * {}^{145}Nd^{16}O_{cps} = {}^{159}M_{cps} - 1.467 \times {}^{161}Dy_{cps}$$

$$^{161}Dy_{cps} = (^{161}Dy/^{163}Dy) \times {}^{163}Dy_{cps} = 0.759 \times {}^{163}Dy_{cps}$$

其中，$^{161}Dy/^{163}Dy$ =19.9/24.9＝0.759，自然同位素丰度比，常数项。

因此，最终干扰公式为：$^{159}Tb = 1.467 \times [^{161}Dy_{cps} - 0.759 \times {}^{163}Dy_{cps}]$。

利用仪器自带软件在线进行 ^{114}Cd 干扰校正时，公式一般需分两步输入：^{159}Tb 处输入：$-1.467 \times {}^{161}Dy$；^{161}Dy 处输入：$-0.759 \times {}^{163}Dy$。

5. 同位素比值测定

测定时也需对质量偏倚和同量异位素干扰进行校正，方法同上。

8.8.9 质量保证与控制

采用间隔插入测定相应的国家标准物质以及样品成分分析监控准确度和精密度以保证和控制分析质量。如没有类似的标准物质，应采用标准加入法控制。

8.8.10 安全注意事项

（1）应按仪器和实验室用电要求，注意用电安全。

（2）应保持实验室通风良好，保证等离子体炬焰产生的废气和有害气体及时排出。

（3）严格按照高压钢瓶的操作规定使用高压氩气钢瓶。

8.9 四极杆电感耦合等离子体质谱仪校验与检定通则

8.9.1 适用范围

本操作规程基本引自《电感耦合等离子体四极杆质谱仪（ICP-MS）检定规程》（地质行业标准，起草人：尹明，李冰）。本规程适用于新安装、使用中和修理后的电感耦合等离子体四极杆质谱仪的检定。

8.9.2 原理和用途

电感耦合等离子体质谱法是通过对试样离子的质量和信号强度的测定，来进行元素

和同位素分析的一种方法。将试样溶液以气溶胶形式导入等离子体炬焰中，经高温作用，将样品中所含元素电离（$M \rightarrow M^+$），离子经采样锥和截取锥提取后，由透镜系统聚焦进入四极杆质量分析器。四极杆质量分析器是由 4 根平行电极组成，对电极相连接而构成两组；两组电极各加大小相同、极性相反的直流电压和射频交流电压。离子进入四极杆，在电场作用下，离子按螺线形的轨迹运动。加在四极杆上的直、交流电压比值（DC/AC）决定某一种被测元素特征质量（*m/z*）的离子在电场中的振幅是稳定的。因此，可以通过四极场而打到电子倍增器上，经放大后进行检测，而其他离子运动轨迹的振幅是不稳定的，它的振幅随时间而很快增加，这些离子将会撞击在电极杆上，并最终被真空系统抽走。如使交流电压的频率不变，连续改变直流与交流振幅电压的大小，就可使不同质荷比的离子依次通过四极场而被检测，从而实现质量扫描。离子流强度与样品中存在元素的浓度成正比，从而实现元素的定量分析。

8.9.3 仪器结构

电感耦合等离子体质谱仪由以下几部分组成：样品引入系统；电感耦合等离子体离子源；接口部分；离子聚焦系统；质谱分离系统；检测系统。仪器的基本结构见图 8-2：

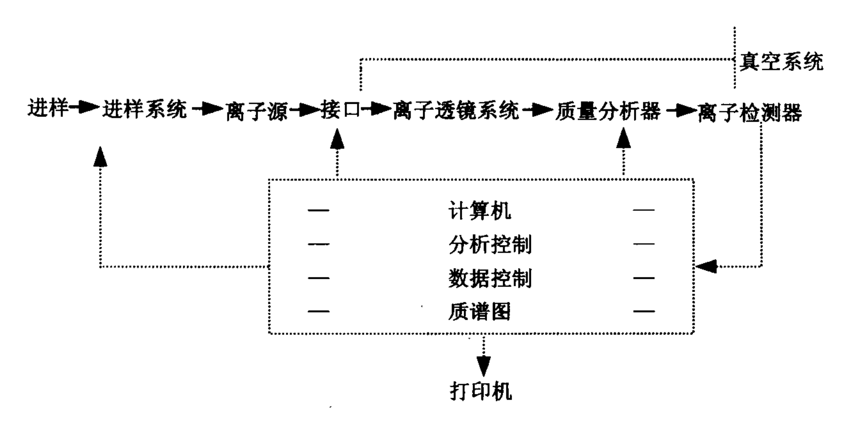


图 8-2　电感耦合等离子体质谱仪示意结构框图

进样系统由蠕动泵、雾化器、雾化室和炬管组成，离子源为高温 ICP 源。接口由采样锥和截取锥组成。离子透镜系统由一组加有不同电压的电极组成，用于使离子聚焦和限制离子的能量。质量分析器是四极杆质量分析器。离子检测器为通道式电子倍增器。真空系统由机械泵和分子泵组成，为质谱分析器和检测器提供真空环境。

8.9.4 计量单位

采用我国公布的法定计量单位。在 ICP-MS 中，待测元素的浓度或含量常用表 8-1 中的量和单位表示。

表 8-1　ICP-MS 中常用表示浓度的量和单位

量的名称	量的符号	定义	单位名称	单位符号
物质 B 的质量浓度	ρ_B	物质 B 的质量除以混合物的总体积	毫克每升	mg/L
			毫克每毫升	mg/ml
			微克每毫升	μg/ml
			纳克每毫升	ng/ml
			克每升	g/L
物质 B 的质量分数	ω_B	溶质 B 的质量与溶液与混合物的质量之比	百分含量	10^{-2}
			微克/克（或 ml）	10^{-6}
			纳克/克（或 ml）	10^{-9}
物质 B 的物质的量浓度		B 的物质的量除以混合物的总体积	摩（尔）每升	mol/L
			毫摩（尔）每升	mmol/L

8.9.5 计量要求

新安装的电感耦合等离子体质谱仪的检定，应符合仪器规定的计量要求，其计量特性应优于本规程表 8-2 中规定的性能指标。

表 8-2　ICP-MS 仪器性能指标

计量特性	性能指标
质量数/u	2～260
分析室真空度/Pa	优于 5×10^{-4}
240aum 处的背景计数率/cps	＜20
丰度灵敏度（^{23}Na）	低质量数端＞1×10^{6}；高质量数端＞1×10^{7}
质量漂移/（u/d）	0.05
动态线性范围	10^{7}
代表元素灵敏度/[cps/（μg/ml）]	Co：≥1×10^{7}；In（或 La）：≥1×10^{7}；Bi（或 Th）：≥1×10^{7}
代表元素检出限*	Be：＜1×10^{-11}；Co：＜1×10^{-12}；Y：＜1×10^{-12}；La：＜1×10^{-12}；Th（或 U）：＜1×10^{-12}
氧化物产率	CeO^{+}/Ce^{+}：＜2%
双电荷离子产率	Ba^{2+}/Ba^{+}：＜4%
短期稳定性（连续 10 次测定，20 min）	*RSD*＜3%
长期稳定性（2.5 h）	*RSD*＜4%
同位素测定精度（$^{107}Ag/^{109}Ag$）	*RSD*＜0.2%

注：*仪器分辨率在 0.7～0.8 aum 条件下测定。

8.9.6 技术要求

外观要求

（1）仪器应有以下标志：仪器名称、型号、制造厂名、出厂编号及出厂日期等，出厂合格证书和仪器使用说明书齐备。

（2）仪器及附件的所有紧固件均应紧固良好，仪器的气路、液体管道及连接头应连接好，无泄漏现象，运动部件应灵活平稳。

（3）仪器各旋钮及功能键应能正常工作，由计算机控制或带微机的仪器，当由键盘输入指令时，各相应功能应正常，仪器各部件完好，开机后能正常运行。

8.9.7 安装条件

（1）仪器应平稳地安放在室内，附近无强烈震动源，仪器机箱上无震动感觉。

（2）仪器应保证不受任何来自外部的电、磁场干扰。

（3）仪器室内应有空气净化装置，保持室内空气洁净。

（4）等离子体光源上方和 ICP 发生器应有排气装置，足以将废气排出室外，保证仪器有良好的散热排风，但不能影响等离子体炬焰的稳定性。

（5）仪器供电电源的电压、频率及稳定性应符合仪器使用说明书的要求，仪器接地，接地电阻不大于 5Ω。

8.9.8 检定环境

（1）仪器室内清洁，无腐蚀性气体，通风良好。

（2）室内温度 23±2℃。

（3）湿度不大于 70%。

（4）电源 220×（1±10%）V。

8.9.9 检定设备

（1）分析天平：*d*=0.1 mg。

（2）刻度移液管：0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、5.00 ml。

（3）刻度试管：5 ml、10 ml、25 ml。

（4）容量瓶：25 ml、50 ml、100 ml。

（5）氩气：应符合 GB 4842 要求（即纯度不低于 99.99%）。

（6）冷却水循环系统：冷却水循环系统是可调节的，水温一般应调置到 17℃左右。

（7）进样：溶液样品由可变速蠕动泵送入离子源。

（8）水：去离子水或高纯水，应符合 GB/T 6682 中实验室用水二级水规格。

（9）试剂：盐酸、硝酸、高氯酸等试剂，纯度为优级纯或高纯。

（10）标准溶液：10μg/L 的 Be、Co、In、La、Bi、Th 的混合标准溶液，2%体积分数的硝酸介质。

8.9.10 检定项目和检定方法

检定测试过程中，按规定格式填写原始记录。

（1）外观：外观及初步检查应符合要求。

（2）灵敏度的检定：在工作参数最佳化后，导入 10μg/L 的 Co、In（或 La）、Bi（或 Th）溶液，测定计数灵敏度：cps/（μg/L）。

（3）双电荷离子和氧化物的检定：在工作参数最佳化后，导入 20μg/L 的 Ba、Ce 溶液，测定 $^{138}Ba^{2+}/^{138}Ba^{+}$和 $^{140}CeO^{+}/^{140}Ce^{+}$的比值。

（4）代表元素检出限的检定：从不同质量段（低于 50 u，120 u 左右，高于 200 u）选择几个代表元素进行测定，本规程选择 Be、Co、Y、La、Th（或 U）等元素。

在点燃等离子体 30 min 后，用含 10 μg/L 代表元素的 2%体积分数的硝酸溶液对仪器进行标准化。清洗系统后，将含有 2%硝酸的去离子水导入等离子体炬焰中，每次测定 60s 左右，连续测量 10 次，此组数据不得任意取舍或补测。分别由式（8-3）、式（8-4）、式（8-5）计算浓度测量平均值（$\overline{p}$）、标准偏差（S）和元素检出限（DL）：

$$\overline{p}=1/n\sum_{i=1}^{n}P_i \qquad (8\text{-}3)$$

$$S=[1/(n-1)\sum_{i=1}^{n}(P_i-\overline{p})^2]^{1/2} \qquad (8\text{-}4)$$

$$DL=KS \qquad (8\text{-}5)$$

式中：P_i——单次测量的浓度值，μg/L；

n——测量次数；

K——置信系数，取 K=3。

（5）仪器短期稳定性检定（不用内标）：在点燃等离子体 30 min 后，进行仪器的标准化，将浓度为 10 μg/L 的 Co、In（或 La）、Bi（或 Th）等代表元素的溶液导入等离子体炬焰中，每次每元素积分时间 3s，连续测量 10 次，此组数据不得任意取舍或补测，用 10 次连续测量值的相对标准偏差（RSD）表示仪器短程稳定性：

$$RSD=S/\overline{p}\times100\% \qquad (8\text{-}6)$$

式中：S——10 次测量的标准偏差，μg/L；

$\overline{p}$——浓度测量平均值，μg/L。

（6）仪器长期稳定性的检定（不用内标）：在点燃等离子体 30 min 后进行仪器的标准化，将浓度为 10μg/L 的 Co、In（或 La）、Bi（或 Th）等代表元素的溶液导入等离子体炬焰中，每间隔 15 min 测量一次，每次每元素积分时间 3 s，共计测量 10 次。此组数据不得任意取舍或补测，用 10 次间隔测量值的相对标准偏差（RSD）表示，仪器长期稳定性，计算公式同式（8-6）。

（7）同位素精度的检定：在点燃等离子体 30 min 后，将浓度为 10 μg/L 的 Ag 标准

溶液导入等离子体炬焰中，每次每个同位素积分时间 3s，共计测量 10 次。计算 10 次测定的 $^{107}Ag/^{109}Ag$ 的强度比值，并统计其精度值。

（8）仪器准确度检定：仪器准确度用 10μg/L 的 Be、Co、In、La、Bi、Th 的混合标准溶液重复测定 3 次的相对误差来衡量。

由下式计算相对误差（*RE*），以表示测量准确度。

$$RE=(\bar{p}-P_s)/P_s\times 100\% \quad (8\text{-}7)$$

式中：$\bar{p}$——浓度测量平均值，μg/L；

P_s——代表元素的标准值，μg/L。

（9）计量管理：检定结果的处理。

根据上述各项检定结果，按照表 8-3 中规定的指标及下述要求评定电感耦合等离子体质谱仪等级。发给相应等级的检定证书或检定结果通知书。

凡性能指标全部达到表 8-3 中合格栏目指标的，或仅有某一项未达合格，但该项符合准用指标要求者，均可评定为合格等级。

凡性能指标全部达到表 8-3 中准用栏目指标的，或仅有某一项未达到要求者，均可评定为准用等级。

凡性能指标达不到准用等级者，评定为停用等级。

表 8-3 ICP-MS 仪器等级评定标准

评定项目/等级		合格	准用	停用
代表元素灵敏度/[cps/(μg/ml)]	Co	$>5\times10^6$	$>1\times10^6$	$<1\times10^6$
	In	$>5\times10^6$	$>1\times10^6$	$<1\times10^6$
	Bi	$>5\times10^6$	$>1\times10^6$	$<1\times10^6$
代表元素检出限 (10^{-12})	Co	$<3\times10^{-12}$	$<3\times10^{-10}$	$>3\times10^{-10}$
	In	$<3\times10^{-12}$	$<3\times10^{-10}$	$>3\times10^{-10}$
	Bi	$<3\times10^{-12}$	$<3\times10^{-10}$	$>3\times10^{-10}$
氧化物产率（CeO^+/Ce^+）		<3 %	<6%	>6%
双电荷离子产率（Ba^{2+}/Ba^+）		<5 %	<8%	>8%
短期稳定性（连续 10 次测定）		*RSD*<3%	*RSD*<6%	*RSD*>6 %
长期稳定性（2.5h）		*RSD*<5%	*RSD*<10%	*RSD*>8 %
同位素测定精度（$^{107}Ag/^{109}Ag$）		*RSD*<0.4%	*RSD*<0.8%	*RSD*>0.8 %
准确度（%）	Be	≤10%	≤15%	≥15%
	Co	≤10%	≤15%	≥15%
	In	≤10%	≤15%	≥15%
	La	≤10%	≤15%	≥15%
	Th	≤10%	≤15%	≥15%
	U	—	—	—

（10）检定周期：电感耦合等离子体质谱仪检定周期暂定为两年。仪器经大修或对仪器的工作状态有怀疑时，都应重新检定。

主要参考文献

1. K.E.贾维斯，等. 电感耦合等离子体质谱手册. 尹明，李冰，译. 北京：原子能出版社，1997.
2. 李冰，尹明. 感耦等离子体质谱法进展. 岩矿测试，1995，14：254-273.
3. 李冰，杨红霞. 电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）技术在地学研究中的应用. 地学前缘，2003，10（2）：367-378.
4. 李冰，杨红霞. 电感耦合等离子体质谱技术最新进展. 发现实验室，2003，22（1）：94-100.
5. 李冰，何红蓼，史世云，吕彩芬，马新荣，韩丽荣. 痕量元素分析新方法在地质调查中的应用研究进展，地质通报，2003，22（2）：130-134.

第九章　傅立叶变换红外法

9.1 概述

1．红外光吸收

当一束连续波长的红外光照射某物质样品时，有一部分特定波长的红外光不会穿过该物质，也就是说，该物质分子吸收了这部分光能，使分子的转动能量和振动能量发生变化。当能级的跃迁使得分子的偶极矩发生变化而得到的红外光谱就是红外吸收光谱图。

图 9-1 显示了气体分子 CO_2 与红外光的互动关系。这些不同的振动是因为吸收了不同频率的红外光。

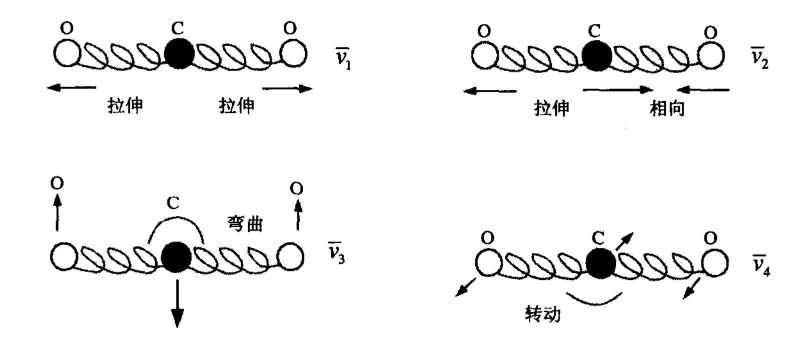


图 9-1　CO_2 分子常见的 4 种振动方式

通常把红外光分成 3 个区：远红外区、中红外区和近红外区，见表 9-1。

表 9-1　红外光的 3 个区域

分区	波数/cm^{-1}	能级跃迁类型
远红外区	200～10	骨架振动、转动
中红外区	4 000～200	振动、转动
近红外区	12 800～4 000	—OH、—NH、C—H 键的倍频吸收区
最常用区	4 000～670	

远红外区主要反映的是金属有机物的金属有机键振动、很多无机物的键振动、晶架振动、大分子的骨架振动和分子纯振动的跃迁。

在中红外区，绝大多数的有机物和无机物的化学键的振动基频都在此区域。因此，在化学结构和组成分析中的应用最广、最重要。通常所说的红外光谱，实际即指中红外区。

近红外区主要用于分析研究—OH、—NH 和 C—H 键伸缩振动的倍频吸收所形成的光谱。特别适用于官能团的定量分析。

2. 红外吸收光谱图

红外吸收光谱图以图形的形式表示出被样品吸收的不同频率范围的红外光强度。不同物质的红外吸收光谱图都是不同的，因此可以根据红外吸收光谱图对物质进行定性。如图 9-2 是 SO_2 的特征吸收红外光谱图。

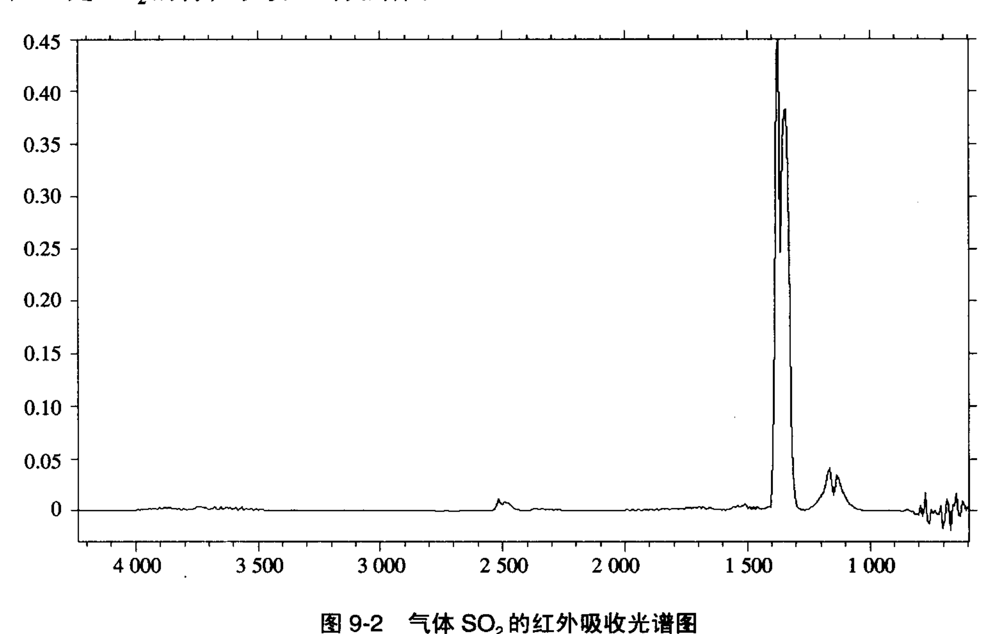


图 9-2 气体 SO_2 的红外吸收光谱图

对于每一个波长的光，透光度 T 是透过样品的红外光的强度除以入射红外光线的强度。如果没有被样品吸收，T 即为 1（100%）。如果 I_0 为入射红外光的强度，I 为透过样品后的红外光强度，就可以表示为：

$$T=I/I_0 \tag{9-1}$$

式中：T——透光度；

I_0——入射样品的红外光强度；

I——透过样品的红外光强度。

除了用透光度 T 表示外，也可以用红外的吸收强度表示，即：

$$A=\lg(1/T) \tag{9-2}$$

式中：A—— 吸光度；

T—— 透光度。

使用吸光度的好处是，其数值与样品厚度和浓度有直接的比例关系，利用这种关系可以对物质进行定量分析。

3. 红外光谱仪

目前应用的红外光谱分析仪主要有色散型分光光度计和傅立叶变换红外光度计。

（1）色散型分光光度计：采用滤光片或光栅作为单色器选择特定波长的红外光作用于样品池，再由检测器检测。

（2）傅立叶变换红外光度计：仪器首先把红外光源的光经干涉仪变成干涉光，再让干涉光照射样品，检测所获得的不是人们熟知的红外光谱图，而是红外干涉图。实际吸收光谱是根据数学上傅立叶变换函数的特征，由计算机把干涉图进行变换得到的。因此，傅立叶变换红外光谱仪具有色散型光谱仪所不具备的特点：

①光学部件简单，只有一个可动镜在测量过程中运动，系统可靠性高。

②测量波段宽，可测量的物质多。

③利用 He-Ne 激光器可使测量精度达到 0.01 cm^{-1}。

④光速全部通过，光通量大，检测灵敏度高。

⑤具有多路通过的特点，所有频率同时检测。

⑥扫描速度快，1 s 中可以扫描全波段。

⑦使用调制频率测量，杂散光不影响检测。

⑧样品热效应小。

⑨检测器仅对调制后的信号有反应，样品自身的红外辐射不会对测量产生影响。

9.2 傅立叶变换红外光谱仪的组成

所有的 FT-IR 分析仪都由这几个基本部分组成，见图 9-3。

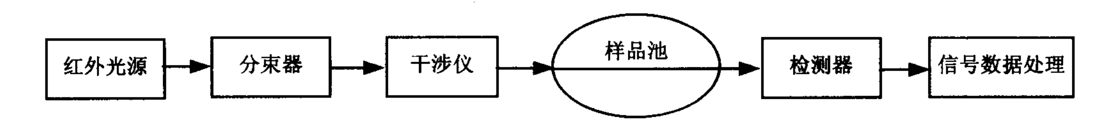


图 9-3 傅立叶变换红外（FT-IR）光谱仪的基本构成

（1）红外光源：发射出连续的宽频红外光。

由于 FT-IR 仪器覆盖范围很宽，因而在测量不同的红外区域时，需使用不同的光源。处在 13 000～4 000 cm^{-1} 的近红外区，多采用卤钨灯，其特点是能量高、寿命长、稳定性好；在 4 000～500 cm^{-1} 的中红外区，多使用金属丝、金属陶瓷、硅碳棒和 EVER-GLO 光源；在 400～50 cm^{-1} 的远红外区，多使用金属陶瓷、硅碳棒和 EVER-GLO 光源；在低到 100～10cm^{-1} 的范围，使用高压汞灯。

（2）分束器：是用来分裂红外光束而产生干涉的重要部分。

它是在红外透光的基板上镀一层极薄的半透膜，能让入射光透过一半，反射一半，基板应满足：

①有较低的折射率。

②在整个光谱测量的区域内，具有高的红外透明度，且无强吸收。

③表面光滑度要保持在最短测量波长的 1/4 内。

④不易被划伤或受空气中水气的侵蚀。

还没有一种半透膜能在近、中、远红外区的整个红外波段内都有很好的半透性，因此在不同红外区域应选择不同材料的膜。常用的材料为 Ge 和 Si。基板材料在中红外区可选用 ZnSe 和 NaCl 晶体。NaCl 易受水气的侵蚀，使用和放置时要进行干燥处理。ZnSe 有很好的抗水气侵蚀的性能，但成本较高。

（3）干涉仪：将来自光源的红外光调制成干涉光。

FT-IR 仪器的核心部分是干涉仪。图 9-4 是基本的迈克逊平面干涉仪的示意图。当前所有的 FT-IR 仪器的干涉仪都是从迈克逊干涉仪发展起来的。

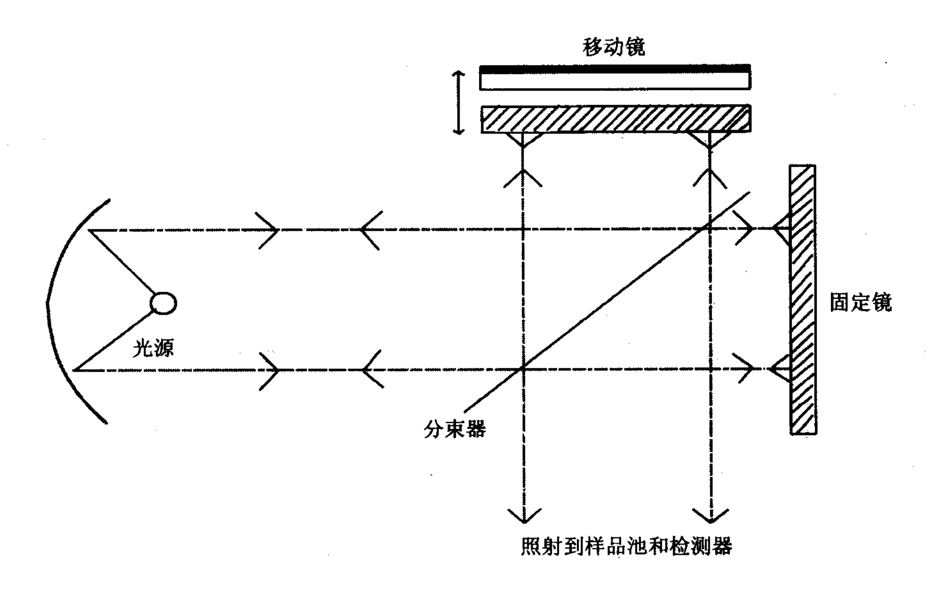


图 9-4 迈克逊干涉仪结构示意图

其基本的工作原理是：光源发出的红外光经过聚焦平行地照射到分束器上，分束器将一半的光反射，另一半光透过。两束光分别经移动镜和固定镜返回到分束器，因为经过了不同的光路，而且通过移动镜前后运动产生相位差，最后穿过分束器的两束光形成干涉光，照射到样品池。

迈克逊干涉仪产生的光程差是移动镜移动距离的 2 倍，检测器检测到的干涉光是以光程差为函数的干涉图（见图 9-5）。干涉图表示红外光的辐射与移动镜移动距离差的函数关系。在最高峰值点，经移动镜反射的光和经固定镜反射的光有相同的光程，即光程差为 0。

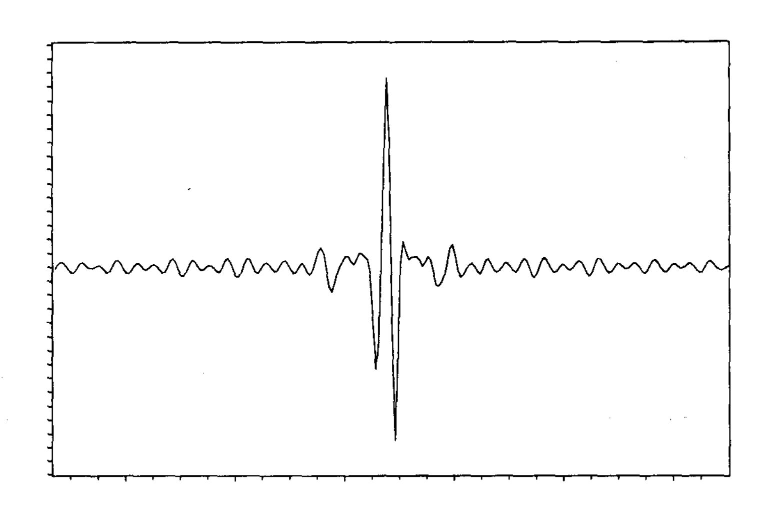


图 9-5 典型的干涉图

计算机软件通过对干涉图进行快速傅立叶变换处理，可得到样品的光谱图，然后可进行样品的定性和定量分析。

（4）样品池：内装被测样品，红外干涉光穿过后，一部分波长的红外光在此被样品吸收。

根据所测样品物质不同和制样方法不同，样品池也有所不同。

（5）检测器：检测透过红外光信号强度的部件。

傅立叶变换红外光谱仪所用的检测器除要求灵敏度高外，还要有快速的响应能力。因为没有哪种检测器能覆盖所有红外波段，因此在不同波段测量时，应选用不同类型的检测器，主要有：光导型和光伏型检测器——汞镉碲（MCT）检测器。其响应速度快，检测灵敏度高，适用于快速扫描测量和联机检测使用，但必须在低温下工作，需用液氮或半导体制冷。在低于 650 cm^{-1} 的低频区，其检测灵敏度下降。MCT 检测器在调制频率高时，信号减弱。

热电型的三甘氨酸硫酸酯（TGS）及氘代三甘氨酸硫酸酯（DTGS）检测器，其波长特征曲线平坦，对各种频率的响应几乎一样，在室温下即可工作，价格便宜。但 TGS 晶体易潮解，需用红外透光材料制成的窗片密封。通用热电型检测器响应速度较慢，灵敏度低，调制频率高时信号减弱。

适用于近红外的检测器有 InSb、PhSe、PbS 和 Si 等。远红外检测器一般使用 DTGS 或液氮制冷的电阻型检测器。

（6）信号数据处理：主要由计算机和响应的分析软件构成，将检测器得到的红外干涉图，经过傅立叶变换处理后得到红外光谱图，再进行定量和定性分析。

傅立叶变换红外光谱仪根据分析对象和应用的不同，采用不同的干涉仪、样品池、检测器等。如用于现场气体分析的 Gasmet 便携式 FT-IR 气体分析仪的组成如图 9-6：

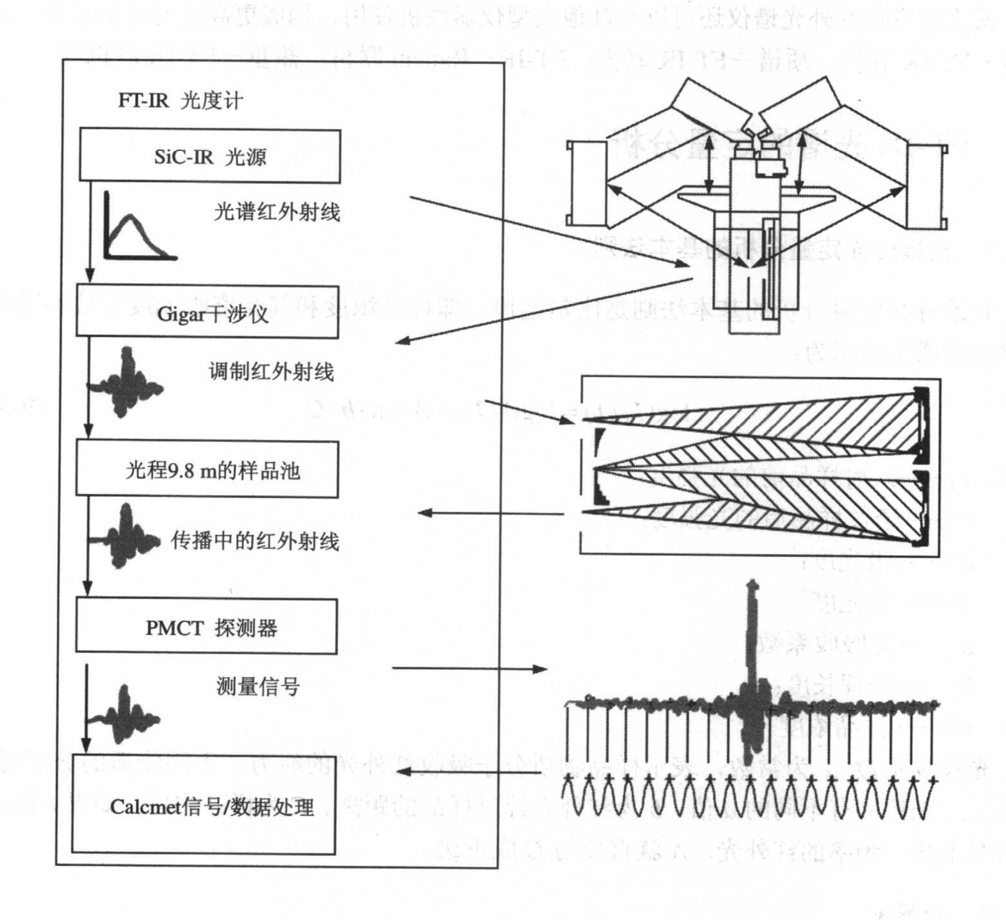


图 9-6　Gasmet 便携式 FT-IR 气体分析仪的组成示意图

9.3 傅立叶变换红外光谱仪的功能

不同波段的红外光谱区域其应用范围不同（见表 9-2），FT-IR 光谱仪不仅被应用于通用型的物质分析，还被越来越多地应用于环境气体分析、工业废气排放分析、应急事故污染物分析、汽车尾气的气体分析、半导体材料测试、油质分析等专用领域。

表 9-2　FT-IR 光谱仪光谱测量范围和应用

光谱范围	应用范围
10～400 cm^{-1} 分子转动吸收区	无机物、金属有机化合物、催化剂、吸附剂
400～1 300 cm^{-1} 指纹吸收区	化合物精细结构鉴别，定量分析
1 300～3 700 cm^{-1} 官能团吸收区	官能团鉴别，定性、定量分析
3 700～15 000 cm^{-1} 倍频吸收区	含羟基、胺基化合物及络合物分析

傅立叶变换红外光谱仪还可以与其他大型仪器联机使用，构成更高级的分析系统，如：色谱－FT-IR 联机；质谱－FT-IR 联机；FT-IR－Raman 联机；热重－FT-IR 联机等。

9.4 FT-IR 光谱的定量分析

1. 光谱分光定量分析的基本法则

光谱分光定量分析的基本法则是比尔定律，即样品浓度和其光谱吸光度有线性关系。比尔定律通常表示为：

$$\log(I_0/I)=\log(1/T)=A=a\cdot b\cdot C \tag{9-3}$$

式中：I_0——入射样品前的光强度；

I——透过样品后的光强度；

A——吸光度；

T——透光度；

a——光吸收系数；

b——光程长度；

C——样品浓度。

光吸收系数 a 为常数，表示样品物质分子吸收红外光的能力，不同物质的分子对不同的红外光频率有不同的 a 值。b 为红外光经过样品的距离。C 为样品浓度。如果 b 固定，那么对于某一频率的红外光，A 就直接与 C 成正比。

2. 分辨率

红外分析的分辨率体现了在一个红外吸收光谱图中精确分辨出两个相邻吸收峰的能力。高分辨率能够检测出窄峰的准确位置，并且减少吸收峰之间重叠的可能性。如果可以无限提高分辨率，那么比尔定律就不会因样品浓度过高而产生背离。但是，现实世界中，提高分辨率会造成其他问题，例如光谱的噪声会随之增加，降低了分析的准确性。

另外，测量的信息内容并没有随分辨率的提高而最大化。科学研究证明当分辨率降低 $1/k$ 时，信噪比会增加 $k^{3/2}$。这就表明使用适当低的分辨率在一些分析应用中非常必要，如在分析多组分气体样品时。

使用低分辨率提高光谱图信噪比的两个原因是：

（1）在 FT-IR 分析仪内，干涉图的长度决定了分辨率。干涉图越长，数据点就越多，分辨率就越高。同时，得到一次红外干涉图的时间也就越长。因此，在一定时间内，测量的次数就会减少，从而降低了测量结果的信噪比。

（2）FT-IR 的高分辨率需要窄缝的或小光圈的红外光入射到干涉仪，以防止产生光圈增宽的现象。窄缝光同样会降低信噪比。

例如，在测量同一多组分气体样品时，采用 8 cm^{-1} 的分辨率得到的干涉图的信噪比是采用 1 cm^{-1} 分辨率的测量结果的 23 倍（见图 9-7）。

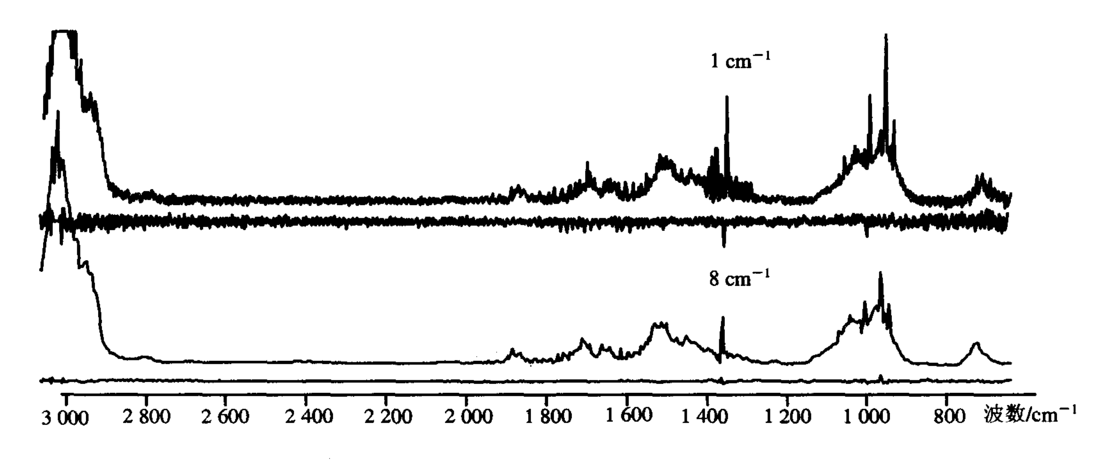


图 9-7　分辨率 1 cm⁻¹ 和 8 cm⁻¹ 的红外吸收光谱图

3. 检出限

物质在红外区的测量检出限受以下因素影响（以气体检测为例）：

物质本身对红外光的吸收能力。不同组分在相同浓度下，对各自相应频率的红外光吸收度不同，见图 9-8。

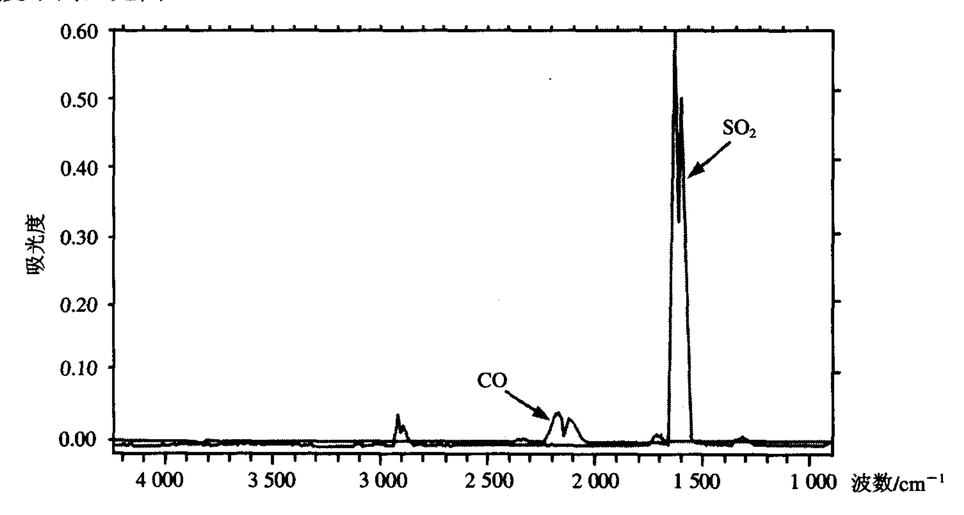


图 9-8　相同浓度（50 ppm）的 CO 和 SO_2 在 MCT 检测器上得到的红外吸收峰

对于同一 MCT 检测器，SO_2 的响应灵敏度就高于 CO。因此，SO_2 在同一台 MCT 检测器的红外光谱仪上的检出限低于 CO。

根据式（9-3），同一气体样品，浓度一定，红外光在样品中经过的距离越长，被吸收的红外光越多，I_0/I 值就越高，也就是说吸光度也越大，检出限就越低。据此，在检测器有效工作范围内，样品池的光程越长，红外光谱仪对一定气体的检出限就越低，见图 9-9。

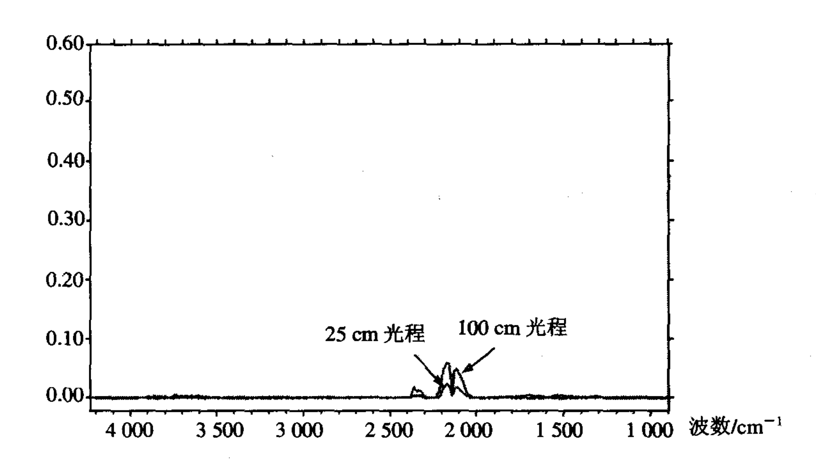


图 9-9　100 ppm 的 CO 分别在 100 cm 和 25 cm 光程样品池得到的红外吸收峰

另外，样品的复杂程度、工作环境和仪器的信噪比等都会对红外光谱测量的检测限有不同的影响。

9.5　FT-IR 的定性分析

1. 特征吸收峰

通常，傅立叶变换红外光谱用于单一物质的定性和定量分析，但随着计算机硬件技术的飞速发展，使复杂的谱图拟和算法得以实现，已经有先进的仪器可以对多组分进行定性、定量分析。如 Gasmet Dx 系列仪器可以对多组分气体进行定性和定量分析，这依赖于强大的分析软件。

红外光谱可分为两个定性分析区域：官能团区（4 000～1 500 cm^{-1}）和指纹区（1 500～650 cm^{-1}）。

分布在官能团区的吸收峰是有机分子的伸缩振动所产生，光谱比较简单，可以判断有机分子中所含的不同官能团；指纹区的吸收峰比较复杂，不仅含有氮键的吸收峰，还有弯曲振动的吸收峰，如同指纹一样。常见的官能团频率见表 9-3。

表 9-3　常见官能团的特征频率（波数）

化合物类型	结构	频率范围/cm^{-1}	化合物类型	结构	频率范围/cm^{-1}
烷烃	C—H C—C	2 800～3 000 750～1 200	醚	C—O—C	1 100～1 280
烯烃、芳烃	=C—H	3 000～3 100	酮	O ‖ —C—	1 650～1 730
	C=C	2 050～2 260	羧酸	O ‖ —C—OH	1 710～1 780

化合物类型	结构	频率范围/cm^{-1}	化合物类型	结构	频率范围/cm^{-1}
炔烃	≡C−H	3 200～3 350	酰胺	$-C(=O)-NH_2$	1 650～1 690
	C≡C	2 050～2 260	酸酐	$-C(=O)-O-C(=O)-$	1 760～1 820
胺	C−N	1 030～1 230	酰卤	$-C(=O)-X$	1 800
	N−H	3 400～3 500	卤代烃	C−F	1 000～1 350
腈	C≡N	2 210～2 260		C−Cl	600～850
醇、酚	C−OH	1 020～1 275		C−Br	500～680
	O−H	3 400～3 700		C−I	200～500

2．定性分析

通过对 FT-IR 光谱仪得到的样品红外吸收光谱图与已知物质的红外特征吸收峰进行比对，进行定性分析。过去的定性通常是通过人工比对，但是人工的方法既需要分析人员有丰富的红外分析经验，又耗时、费力。

现在，FT-IR 光谱仪都配有半自动或自动的分析软件。例如，芬兰 Temet 公司的 Calcmet 分析软件，提供自动的谱图搜索比对功能，可以使分析人员在 1 min 内对物质进行定性分析。

3．多组分分析

分析一个多组分混合样品的红外吸收光谱图，需要有所有可能组分的参考红外吸收光谱图。参考光谱图是单一组分在某个浓度下的红外吸收光谱图。多组分分析就是将已知组分的参考谱图乘以响应的系数进行组合，得到和样品光谱图最匹配的拟合图。如图 9-10 所示。

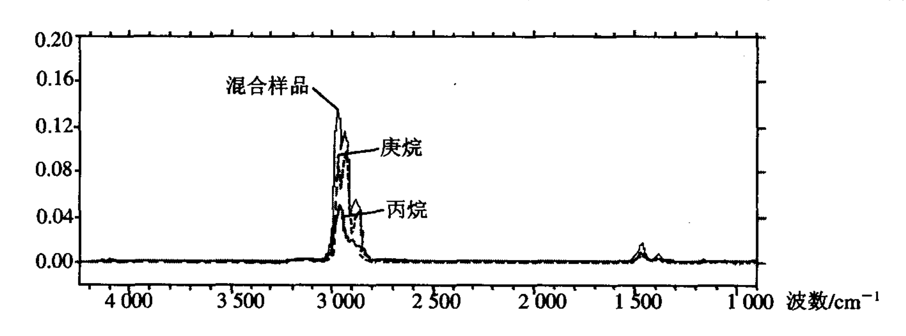


图 9-10　混合样品光谱分析拟合图

如果拟合图是由定量标定的标准光谱组成的，那么参考光谱的浓度乘以拟合的系数就得到样品中该组分的浓度。

9.6 制样方法

气体、液体、固体和聚合物是常规的红外光谱分析样品。在得到红外光谱前，必须

首先制样。根据样品不同，制样方法也不同。

1. 样品池的窗口材料

样品池的窗口材料一定要红外透明。一般是 NaCl、KBr 等盐片制成，不能用玻璃或石英。测量含水分较多的样品或工作环境恶劣时，就要采用耐腐蚀的窗口材料。例如：现场分析垃圾焚烧炉的气体排放；样品含水量可能高到超过 20%；样品中的 HCl、HF、NH_3 气体有强腐蚀性，分析这样的样品时，需要用 ZnSe 窗口。

2. 样品的制备

（1）气体样品：传统的方法是先将气体样品池抽空，再吸入样品气体，密闭后测试，以未吸入样品气体的空样品池为空白背景。

现在的先进技术已经可以做到仪器内部的气泵自动连续抽取气体，连续进行样品分析，快速得到红外光谱图并进行分析。如芬兰的 Gasmet 便携式 FT-IR 气体分析仪。

（2）液体样品：把固体或液体样品配成溶液，装入液体池中测试。选择溶剂时应注意：溶剂应在较大波长范围内无红外吸收；样品在其中有一定的溶解度；样品吸收尽量不受溶剂的干扰。

另外，还可以直接采用液膜法。对于不易挥发的样品可用玻璃棒取少量样品，均匀涂于盐片上即可测试；对于挥发性强的样品，可取少量放在两盐片之间，加紧固定后进行测试。

（3）固体样品：可采用压片法或糊状法。

压片法是将 1～2 mg 试样与 100～200 mg 左右的干燥溴化钾粉末在玛瑙研钵中仔细研匀，然后装入模具中，在压片机上用高压压成透明的薄膜，放在样品架上测试。溴化钾极易吸水，因此试样要绝对干燥，制样要迅速，以免吸潮。

糊状法是将固体样品和介质（如石蜡油、全氟丁二烯等）在研钵中研磨均匀成糊状。有些多聚物样品可加入一些干冰一起研磨，因为在低温下一些样品易于研碎。

高分子化合物可热压成膜直接插入光路中测定。对于溶剂可溶的高分子化合物，可把其溶液涂在 NaCl 或 KBr 盐片上，在红外灯下将溶剂挥发后测定。对于溶剂不溶的高分子化合物，可采用热裂解法，将裂解产物涂于盐片上测定红外光谱图。

9.7 误差来源的判断与解决

FT-IR 仪器的主要组成部分及其对分析的作用见表 9-4。

表 9-4 仪器的主要部分及作用

主要部分	作用
红外光源	仪器反应
干涉仪	仪器反应
样品池	样品条件（压力、体积、温度、浓度、光程长度）
检测器	仪器反应
电气部分	仪器反应

一个正常工作的 FT-IR 光谱仪，其红外光源、干涉仪、检测器和电气部分的性能会随着仪器的使用时间而发生偏移，这种偏移对在仪器适用光谱频率范围内存在吸收的所有成分都有相同的影响。但是，FT-IR 的分析得出的是样品和零点（背景）的吸收峰的相对值，因此这些偏移不会对分析结果产生影响。

根据被测物质的不同，FT-IR 光谱仪的样品池也不尽相同。对于气态或液态的样品池，其光程长度和体积是一定的，不会对分析结果有影响。对于使用液膜或压片法进行样品制备的分析，其样品的正确的制备方法可以减少分析误差。

因此，FT-IR 光谱仪的主要分析误差来自以下方面：

1．零点（背景）校准

任何被测物质的红外光谱吸收图的获得都是以零吸收物质或背景的红外光谱图为基础的。因此，零点校准的好坏直接影响着分析结果的误差。

判断零点校准是否正确的方法很简单，就是以在红外区没有吸收的物质，如纯 N_2、He、Ar 为样品进行测试，如果光谱图是一条在零点附近的近似直线的曲线，并且曲线每个点的 y 轴坐标值都在零点的允许误差区间内，我们认为此零点校准是正确的。如果超出了范围，说明此零点校准失败，需要重新进行。

零点校准失败的主要原因有：

（1）零物质没有完全充满样品池。

（2）零点校准时样品池的温度或压力和测量时的温度或压力不一致，主要由于仪器开机预热时间不够。

解决方法为：

（1）重新进行零点物质的样品制备，进行新的零点校准。

（2）观察样品池温度参数，直到达到正常工作温度后，再重新进行零点校准。

2．样品的温度和压力

测试条件的改变可能对红外光谱分析产生影响，对于气体样品的压力和温度尤其如此。根据气态公式：

$$pV = nRT \tag{9-4}$$

式中：p——样品压力；

V——样品体积；

n——气体分子数；

R——气体常数；

T——样品分析温度，K。

要分析气体样品的浓度，就要保持一定的样品压力和温度。因此，分析仪器需要恒定的样品池温度和压力。

现在的 FT-IR 光谱仪大部分都带有压力补偿功能，可以将不同压力的样品光谱图自动换算到标准压力状态下。

同样，大部分 FT-IR 光谱仪的样品池都带有温度传感器，并且带有恒温功能。只要等

到样品池的温度到达工作温度后再进行测量，就可以避免由温度带来的分析误差。

3. 吸收峰的高度

样品浓度过高，红外吸收峰会失去线性，无法进行定量分析。混合样品中某一组分的浓度过高，会使吸收峰基部过宽，影响对其他组分的分析。

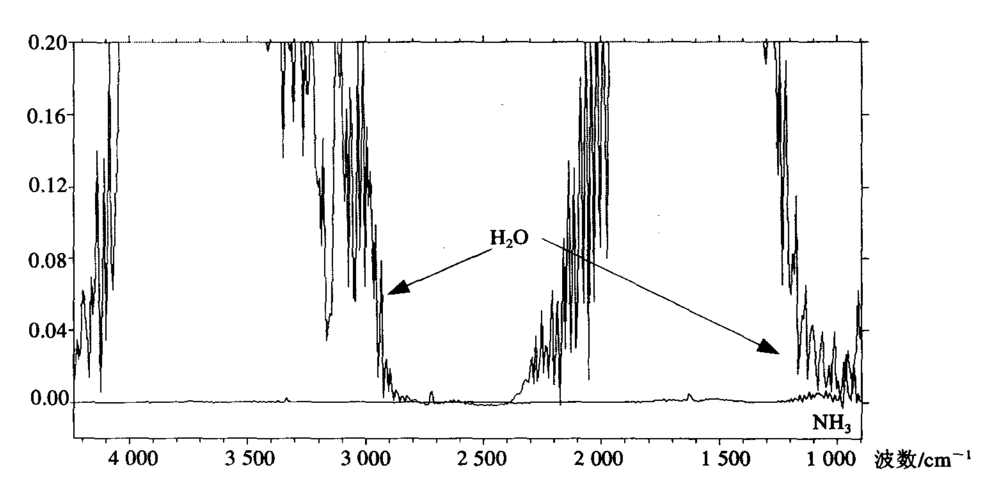


图 9-11　高浓度的水和低浓度的氨水

图 9-11 中，太高浓度的水吸收峰基部几乎占满了大部分的红外吸收区，氨水的吸收区被彻底覆盖，无法进行定性、定量分析。为了确保样品分析的准确，样品的吸收峰应不要过高，吸光度在 0.5 以下较合适。

4. 样品中的多种成分吸收峰的交叉干扰

很多成分的红外吸收峰有部分互相重合的现象，即干扰。如下图 9-12 和图 9-13，浓度同为 20 ppm 的对-二甲苯和邻-二甲苯样品的吸收峰有很多部分重合。

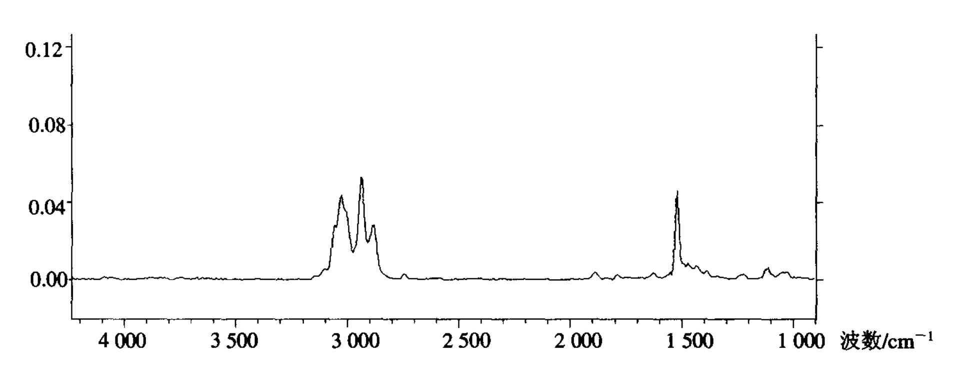


图 9-12　20 ppm 的对-二甲苯

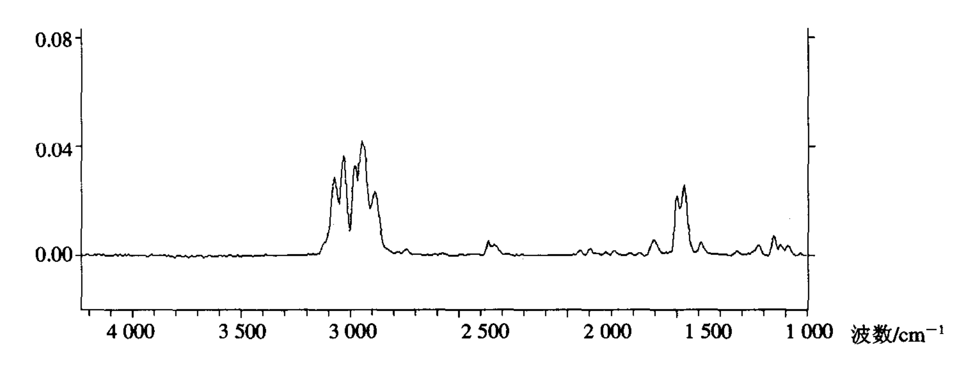


图 9-13　20 ppm 的邻-二甲苯

分别单独分析两个样品很容易得到准确的分析结果。如果把两个样品混合成一个样品进行分析，即得到如图 9-14 的光谱吸收图。

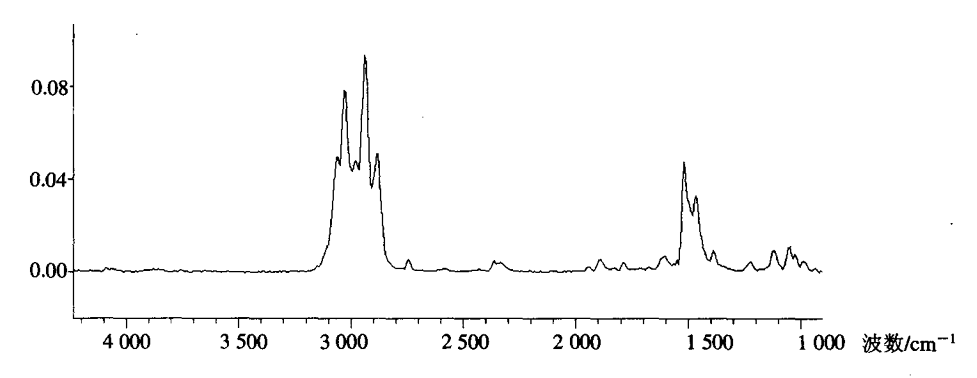


图 9-14　20 ppm 的对-二甲苯和 20 ppm 的邻-二甲苯的混合样品吸收峰

如果只考虑对-二甲苯，将得到 34 ppm 的对-二甲苯。如果我们考虑到邻-二甲苯的干扰，减去干扰，仍可分析出 20 ppm 的对-二甲苯。

对于干扰的去除通常是人工进行的，比较繁琐。尤其在组分比较多的混合物分析中，人工的方法几乎不可能实现。现在，已经有新的分析软件可以自动扣除干扰，对混合物进行定性、定量的分析。如芬兰 Temet 的 Calcmet 分析软件。

5．分析样品中未知成分的交叉干扰

由于样品中的不同成分之间可能存在吸收峰的部分重叠现象，如果样品中存在未知的成分，它很可能对已知被测成分的分析结果产生交叉干扰，使分析结果出现误差。

判断样品中是否存在未知成分的干扰，首先要从样品吸收光谱图中扣去已知成分的吸收光谱，然后分析剩余的样品光谱图是否存在吸收峰，如果有，则说明有未知的成分存在于样品之中。

为了消除该组分的干扰，必须找出该物质的标准吸收光谱图，并将其加入到样品的分析过程中同时进行分析。

9.8 仪器的常见故障与解决

1. 样品吸收图基线变形

正常的样品红外吸收光谱图的基线是直线。如果确定零点标定是正确后，样品光谱图的基线不是直线，则说明光学平台中的反射镜表面有冷凝水存在。

解决方法是对光学平台进行干燥处理。如用纯氮气冲洗光学系统，或者用干燥剂进行吸潮处理。

2. 吸收光谱图的峰高偏低

当 FT-IR 测量多种样品得到的光谱吸收图的峰高都明显偏低，尤其是对于浓度较高的样品时，吸收峰仍然偏低，说明检测器得到的红外光信号过低。主要有两个原因：

（1）红外光源发出的红外光强度降低到有效工作值以下，需要更换红外光源。

（2）如果仪器采用的是多次红外反射样品池，样品光谱图峰高偏低说明样品池内的反射镜被污染，红外光不能被充分反射，需要清洗样品池。

3. 干涉图中心位置偏移

直接观察测量样品得到的红外干涉图，如果发现其中心位置偏出工作范围，则说明仪器工作时没有被水平放置。

第十章　高效液相色谱法

10.1 概述

高效液相色谱法（High Performance Liquid Chromatography）也称为高压液相色谱法（High Pressure Liquid Chromatography，简称 HPLC），是在 20 世纪 60 年代末期，在经典液相色谱法和气相色谱法的基础上发展起来的新型分离分析技术。它弥补了气相色谱法对高沸点有机物分析的局限性。在已知的 300 万种以上的化合物中，具有挥发性、适合气相色谱分析的仅占 20%左右，而近 80%的化合物均属于挥发性低、易受热分解或者属于大分子化合物，这些化合物皆适合于高效液相色谱进行分析。由于采用了新型高压输液泵、高灵敏度检测器和高效微粒固定相而使经典的液相色谱法得到了很快的发展。

由于高效液相色谱法分析速度快，分离效能高，检测灵敏度好，操作自动化程度高，对样品适用范围广，供选择的流动相种类多，便于用作制备色谱，所以它广泛应用于生物工程、制药工业、食品工业、环境监测和石油化工等领域。

1. 国外已经标准化的 HPLC 方法

在美国环保局制定的 EPA 方法中就有很多 HPLC 分析方法。

如 EPA 531 方法，用 HPLC-荧光法测定饮用水中的 N-甲基氨基甲酸酯杀虫剂；EPA 547 方法，用 HPLC-荧光法测定饮用水中的草甘膦；EPA 550 方法，用 HPLC-UV 和荧光法测定饮用水中的多环芳烃；EPA 650 方法，用 HPLC-电化学法测定废水中的联苯胺类化合物；EPA 610 方法，用 HPLC-UV 和荧光法测定废水中的多环芳烃类化合物；EPA 6610 方法，用 HPLC 测定废水中的氨基甲酸酯农药；EPA 6651 方法，用 HPLC 方法测定废水中的草甘膦除草剂；EPA 8310 方法，用 HPLC-荧光法测定固体废弃物中的多环芳烃；EPA TO 5 方法，用 HPLC-UV 测定气体中的醛类和酮类化合物；EPA TO 6 方法，用 HPLC 分析光气；EPA TO 8 方法，用 HPLC 分析甲酚和酚。

2. 我国环境监测中的 HPLC 方法

在我国《水和废水监测分析方法》中，将用高效液相色谱法测定水中的多环芳烃定为推荐方法；在《空气和废气监测分析方法》中将用高效液相色谱法测定空气中的苯并（a）芘也作为推荐方法；苯胺的测定也可用高效液相色谱法。

10.2 高效液相色谱法的简单介绍

自从 1903 年俄国的植物学家 Tswett 首次将提取叶绿素的石油醚流经装有碳酸钙的玻璃管时呈现出两个不同的色带开始，原始的液相色谱即诞生了，但由于缺乏仪器基础而进展缓慢，直到 Horrath 等不仅发明了小容积的紫外检测器，而且采用“薄膜装柱法”使柱效大大提高。Halasz 等又用键合固定相取代了以往一直使用的硅胶固定相，终于使经典的液相色谱法得以完善。1969 年 Kirkland 和 Majors 分别用浆液装柱和增加柱入口处压力的方法导致了引人注目的高效液相色谱的问世，它克服了经典液相色谱分离效率低、传质速度慢、分离周期长等缺点，使高效液相色谱技术获得了举世瞩目的进展。

高效液相色谱主要由输液系统、进样系统、分离系统、检测器和数据处理系统五部分组成，近年来这五部分都有长足的发展。

1. 输液系统

输液系统包括贮液罐和高压输液泵。

贮液罐的材质应耐腐蚀，常用玻璃瓶。其放置位置应高于泵体，在使用过程中贮液罐要密闭，以防溶剂蒸发引起流动相组成的变化，还可防止空气中的氧气、二氧化碳气重新溶解于已脱气的流动相中。所有溶剂在放入贮液罐之前必须经过 0.45μm 滤膜过滤，除去溶剂中的机械杂质，以防输液管道或进样阀阻塞。

对输出流动相的连接管，其插入贮液罐的一端通常连有孔径为 0.45μm 的多孔不锈钢过滤器或由玻璃制成的专用膜过滤器。

对于有自动混合装置的 HPLC，不同的流动相可分别装于不同的贮液罐中，在开机时仪器可按照设定的比例自动混合。对于没有自动混合装置的 HPLC 可将预先按照使用比例混合好的流动相放于一个贮液罐中。

2. 进样系统

进样系统通常用的有六通阀进样和自动进样器两种。

（1）六通阀进样装置：此阀的阀体用不锈钢材料制成，旋转密封部分由坚硬的合金陶瓷材料制成，既耐磨，密封性能又好。当进样阀手柄置于“取样”位置时，用特制的平头注射器吸取比定量管体积稍多的样品注入定量管，多余的样品会自动排出，再将进样阀手柄置于“进样”位置，流动相将样品携带进入色谱柱。此种进样重现性好，能耐 20 MPa 高压。

（2）自动进样器：自动进样器是由计算机自动控制定量阀，按预先编制的注射样品操作程序工作。取样、进样、复位、样品管路清洗和样品盘的转动全部按预定程序自动进行。一次可进行多个甚至上百个样品的分析。自动进样的样品量可连续调节，进样重复性高，适合大量样品的分析，节省人力，可实现自动化操作。新型的自动进样器的出现，把分析人员从手工操作中解放出来，并且具备样品柱前处理的多种功能，包括样品稀释、标准校正液的连续稀释、添加内标物及加衍生试剂等。

3. 分离系统

色谱的分离系统包括色谱柱、保护柱和恒温装置等部分。目前的商品色谱柱除了分析柱、分析制备柱和制备柱以外，还有一些专用分析柱，如氨基酸、蛋白、糖等分析柱。近年来由于微型填料的出现，也有了高理论塔板数的微径柱和快速柱。其优点是样品量小，流速减小，溶剂消耗量大大减少，仅为以前的 1/10～1/100，从而大大减少了二次污染。保护柱的使用，大大延长了分析柱的寿命，从而降低了分析的成本。

4. 检测器

除了传统的示差折光检测器、电导检测器、紫外检测器和荧光检测器之外，近年来发展起来的二极管阵列检测器也得到了广泛的应用。此外，原子吸收（AA）、ICP、AEC、MS 等也都可以作为 HPLC 的检测器。

5. 数据处理系统

随着计算机的发展，液相色谱的数据处理系统已不再是简单的记录仪，而代之以色谱工作站，能够同时对多套 LC 系统进行控制和数据处理。在分析过程中，可调出已存数据进行处理，能够对分析条件、数据处理条件、输出条件等进行统一管理，使条件设定和数据管理更加便利，能够方便的管理大量数据，具有定量计算功能，能够进行多种成分的定量计算，可以大大提高工作效率。

10.3 样品前处理

环境检测中所涉及的样品主要是水、气、土壤和固体废弃物。对这些样品进行分析时，首先要把待测物转化成能与 HPLC 的流动相相溶的溶液，因此就需要对所分析的样品进行前处理。

10.3.1 液体样品的前处理

1. 液-液萃取法

当水样中有机物的含量较高时，如工业或城市生活污水，用此法比较合适，也可用于分离河水或饮用水中的有机物。溶剂萃取法简单易行，不需要复杂的仪器，只需一个较大容积的分液漏斗即可。此法应用范围广，可用于各种有机物的萃取，而且浓缩系数大。缺点是溶剂的用量比较多，容易将溶剂中的杂质带入样品。液-液萃取法可用的溶剂种类很多，常用的为低分子有机溶剂，如乙醚、正己烷、环己烷、苯、二氯甲烷、四氯化碳、三氯甲烷等。其中二氯甲烷是最常用的溶剂，其沸点低、溶解力强、比水重、与水的互溶性小、不易燃、毒性小、使用安全，使用安全是用大量溶剂时十分重要的一点。究竟使用何种溶剂要视样品和流动相的具体情况而定。

2．固体吸附剂富集法

这是利用一种疏水性的固体作吸附剂从水中分离和富集有机化合物的方法。与液-液萃取法相比主要的优点是：富集倍数（浓缩倍数）大，一般可达到 10^5～10^6 倍，当水中有机污染物的浓度较低时比较合适；溶剂用量较少；可处理大量的水样；操作比较简单。

常用的固体吸附剂有两类：碳质类型的吸附剂和树脂类型的吸附剂。

（1）碳质类型的吸附剂：常用于富集水中有机化合物的有活性炭和碳分子筛。其中活性炭价廉易得，国内用得较多，但其有以下的局限性：

①不易得到高质量的活性炭，即使用同一种原料和方法，在严格控制质量的条件下不同批次生产的活性炭，其性质也不完全相同，用于吸附水中的有机物时重复性不好。

②活性炭的吸附力强，难脱附，并有不可逆吸附现象，回收率低。

（2）树脂类型的吸附剂：见表 10-1。

表 10-1　用于富集有机物的多孔性树脂

吸附剂*	组成或性质	比表面积/（m^2/g）	平均孔径（Å）	温度极限/℃
GDX 系列			（表观密度）	
GDX101	非极性	482.2	0.28（g/ml）	
102	非极性	540.5	0.20（g/ml）	
203	非极性	384.7	0.09（g/ml）	
301	弱极性	486.9	0.24（g/ml）	
401	中极性	323.7	0.21（g/ml）	
501	强极性	175	0.33（g/ml）	
Tenax GC	聚(2,6-二苯基)苯甲基氧化物	19～30	720（g/ml）	450
Chromosorb 系列				
101	S-DVB 共聚物	50	3 500	300
102	同上	300～400	90	250
103	交联的苯乙烯聚合物	15～25	3 500	250
104	ACN-DVB 共聚物	100～200	700	250
105	聚芳香族性	600～700	500	200
106	聚苯乙烯	700～800	50	250
107	Poly-AE	400～500	80	250
108	交联的 AE	100～200	250	200
Porapak 系列				
N	聚乙烯吡咯烷酮	225～300		200
P	S-DVB 共聚物	100～200		250
Q	EVD-DVB 共聚物	630～840	25	250
R	聚乙烯吡咯烷酮	550～700	76	250
S	聚乙烯吡咯酮	450～600	76	300
T	S-EGDMA	300～450	91	200
Amberlite 系列				
XAD-2	S-DVD	290～300	85～90	200
XAD-4	同上	750	50	200
XAD-7	S-DVB	450	80	150

吸附剂*	组成或性质	比表面积/（m^2/g）	平均孔径（Å）	温度极限/℃
XAD-8	聚-MTC 树脂	140	250	150
XAD-1	聚甲基-MTC 树脂	100	200	150
Synachrom	S-DVB-EVB 共聚物	520～620	15	340
Spheron MD30/70	甲基-MTC-DVB 共聚物	320	3 800	230
SE	S-乙烯基-二-MTC 共聚物	70	3 800	280
Cekachrom 系列				
1	乙基-S-DVB 共聚物	520	170	250
2	乙基-S-DVB 共聚物	300	650	250
3	同上	120	780	250
聚山梨糖亚胺	PMDA-DADPE 共聚物	70	3 500	300

注：S—苯乙烯(Styrene)；DVB—二乙烯苯(divinylbenzene)；ACN—丙烯腈(acrylonitrile)；AE—丙烯酸酯(acrylic esters)；MTC—甲基丙烯酸酯(methacrlate)；EVB—乙基乙烯苯(ethylvinly benzene)；EGDMA—乙二醇二甲基己二酸酯(ethylene glycol dimethyladipate)；PMDA—苯均四酸二酐(pyromellitic dianhydride)；DADPE—4,4-二氨基二苯基醚(4,4´-diaminodiphenyl ether)。

树脂使用前顺序用甲醇、乙腈、乙醚抽提至少 8～10 个循环，树脂表面经处理后，能被充分润湿，并除去可能已吸附的杂质，这样对富集过程中有机溶质由水相转移到树脂表面的快速传质十分重要。净化处理后的树脂应保存在甲醇中。

10.3.2 固体样品的前处理

1. 溶剂连续抽提法

将固体样品用处理过的滤纸包好放到索氏抽提器中，用溶剂抽提即可将其中的有机化合物溶解下来，这是一种经典的并被认为是标准的方法。索氏抽提法大多以二氯甲烷为抽提溶剂，二氯甲烷对有机物的溶解能力和脱附能力都很强，抽提完全，沸点较低，只有 40℃左右，容易挥发及浓缩。缺点是经常接触可能对人体健康有不良影响。

2. 超声波速溶法

将固体样品放入装有溶剂的锥形瓶中，溶剂的量以全部淹没样品为度，然后把锥形瓶放到超声波发生器中，开动仪器以加速溶解样品上的有机物。约 15 min 后关机，取出溶液后再加同样的溶剂超声溶解约 10 min。必要时可进行第三次溶解。全部溶液合并后进行浓缩。本方法比索氏抽提器法所用的时间要短得多，结果与索氏抽提器法大致相同。

10.4 流动相的选择

在液相色谱中流动相又称为冲洗剂、洗脱剂或载液。它主要有两个作用，一是携带样品前进；二是给样品提供一个分配相，进而调节选择性，以达到混合物的满意分离。高效液相色谱分析中，除了固定相对样品的分离起主要作用外，流动相的恰当选择对改善分离效果也具有重要的辅助效应。在高效液相色谱中流动相通常是一些有机溶剂、水溶液和缓冲液等。

1．流动相的选择原则

（1）价格便宜，容易购得。

（2）纯度要高，以防止所含微量杂质在柱中积累，引起柱性能改变。不能认为液相色谱流动相应使用十分纯的溶剂，关键是要能够满足检测器（如紫外吸收）的要求，在使用不同瓶（或批）的溶剂时能获得重复的色谱保留值数据。使用一般溶剂作流动相时至少应当选择分析纯试剂。

（3）使用安全，毒性小，以保证操作人员的安全。

（4）用作流动相的溶剂要与色谱系统相适应。在吸附色谱中，吸附剂往往不是酸性就是碱性的，应当注意所选流动相和固定相之间没有不可逆的化学吸附。例如，在氨基键合柱上就应避免使用含羰基（如丙酮）的流动相，否则分子间较强的作用会使固定相变质，甚至失效。仪器的输液部分大多是不锈钢材质，最好使用不含氯离子的流动相。当使用多孔镍过滤板时应避免使用较大酸度的流动相。

（5）所用的溶剂性能应与所使用的检测器相匹配。如使用紫外吸收检测器，就不能选用在检测波长有紫外吸收的溶剂；在表 10-2 中所列的“UV 吸收下限”是指在使用波长小于这个标示值时，因透过率很低（10%以下）不宜采用。若使用示差折光检测器时，应当选择折光指数与样品差别较大的溶剂作流动相，以提高灵敏度。

表 10-2　高效液相色谱法常用溶剂的性质

溶剂	UV 吸收下限/nm	折光指数(25℃)	沸点℃	粘度/(mPa·s)(25℃)	极性参数 P'	溶剂强度 $\varepsilon°$		水的溶解度	介电常数(25℃)	可压缩性/Pa	空气中允许浓度/ppm
						氧化铝	硅胶				
2,2,4-三甲戊烷	197	1.389	99	0.47	0.1	0.01	0.01	0.011	1.94	12	500
正庚烷	195	1.385	98	0.40	0.2	0.01	0.01	0.01	2.05	14	400
正己烷	190	1.372	69	0.30	0.1	0.01	0.01		1.90	16	100
四氯化碳	265	1.457	77	0.90	1.6	0.18	0.11	0.008	2.24	10	15
乙醚	218	1.350	35	0.24	2.8	0.38	0.38	1.3	4.3	8.6	400
三氯甲烷	245	1.443	61	0.53	4.1	0.40	0.26	0.072	4.8	9.3	30
二氯甲烷	233	1.421	40	0.41	3.1	0.42	0.32	0.17	8.9	8.7	100
甲乙酮	329	1.376	80	0.38	4.7	0.51		23.4	18.5		200
二氧六环	215	1.420	101	1.2	4.8	0.56	0.49	互溶	2.2		100
丙酮	330	1.356	56	0.30	5.1	0.56		互溶	20.7	11.7	1 000
四氢呋喃	212	1.405	66	0.46	4.0	0.45	0.35	互溶	7.6		400
乙酸乙酯	256	0.370	77	0.43	4.4	0.58	0.38	9.8	6.0		400
乙腈	190	0.341	82	0.34	5.8	0.65	0.50	互溶	37.5	9.7	50
二甲基甲酰胺	268	0.428	153	0.80	6.3			互溶	36.7		
乙醇	210	1.359	78	1.08	4.3	0.88		互溶	24.6	11.3	1 000
异丙醇	205	1.385	97	1.9	4.0	0.82	0.63	互溶	20.3	10	400
甲醇	205	1.326	65	0.54	5.1	0.95	0.73	互溶	32.7	2.6	200
水		1.333	100	0.89	10.2	>0.9	>0.73		80	4.7	
乙酸		1.370	118	1.1	6.0	>0.95	>0.73	互溶	6.2		

（6）选用的溶剂应对样品有足够的溶解能力，以提高测定的灵敏度。

（7）选用的溶剂应具有低的粘度和适当低的沸点，可减少溶质的传质阻力，利于提高柱效。一般适合于作液相色谱流动相的溶剂粘度应小于 2 MPa/s，粘度大了，液相传质慢，柱效低，柱压增加。流动相粘度增加 1 倍，柱压降也相应增加 1 倍，过高的柱压给设备和操作都带来麻烦。低沸点的溶剂易用蒸馏方法从柱后收集液中除去，利于样品的纯化。

2. 常用的流动相

（1）液-固色谱的流动相：

若使用硅胶、氧化铝等极性固定相，应以弱极性的戊烷、己烷、庚烷作流动相的主体，再适当加入二氯甲烷、氯仿、乙醚、乙丙醚、乙酸丁酯等中等极性溶剂，或四氢呋喃、乙腈、异丙醇、甲醇、水等极性溶剂作为改性剂，以调节流动相的洗脱强度，实现样品中不同组分的良好分离。若使用苯乙烯-二乙烯基苯共聚物微球、石墨化碳黑微球等非极性固定相，应以水、甲醇、乙醇作为流动相的主体，可加入乙腈、四氢呋喃等改性剂，以调节流动相的洗脱强度。

（2）液-液色谱的流动相：

在正相液-液分配色谱中使用的流动相，相似于液-固色谱法中使用极性吸附剂应用的流动相。此时流动相主体为己烷、庚烷，可加入小于 20%的极性改良剂，如 1-氯丁烷、异丙醚、二氯甲烷、四氢呋喃、氯仿、乙酸乙酯等。

3. 流动相脱气

流动相中溶解气体的存在对检测不利，气泡进入检测池会引起光吸收或电信号的变化，基线会突然跳动。因此，流动相在使用前要进行脱气。脱气有多种方法，如抽真空、煮沸、回流、超声波震荡等。但对混合溶剂若采用抽气或煮沸要考虑组成的变化。超声波处理比较好，10～20 min 的超声处理对许多有机溶剂或有机溶剂-水混合物的脱气是足够了。在一些灵敏度要求不太高的常规分析中，特别是在使用有机溶剂的情况下，不一定每天都进行脱气处理，要视基线的稳定程度而定。

10.5 检测器

1. 高效液相色谱检测器的要求

（1）灵敏度高，以便能检测出 1 ppm 以下溶质的含量。

（2）线性范围宽，在样品含量有几个数量级的变化时也能落在检测器的线性范围之内，以便准确、方便地进行定量测定。

（3）响应快，以便能快速、精确地将流出物转换成能记录下来的电信号。

（4）稳定性好，对流量、温度的变化不敏感。

（5）可靠性高，操作简单，维修方便。

（6）噪声低，漂移小，对冲洗剂组分的变化不敏感，从而在进行梯度淋洗时也能测定。

（7）价格便宜。

（8）不破坏溶质，以便能将样品接收下来，必要时做其他分析。

常用的检测器有紫外吸收检测器、紫外可见分光检测器、荧光检测器、化学发光检测器等。它们对被检测物质的响应有特异性，而对流动相则没有响应或响应很小，因此灵敏度很高；受操作条件变化和外界环境影响很小，可用作梯度淋洗。

在环境检测中用得最多的是紫外和荧光检测器。

2. 紫外吸收和紫外可见分光检测器

紫外吸收检测器（UV）是 HPLC 中用得最早、最广泛的检测器之一。它不仅有高的选择性和灵敏度，而且对环境温度、流速波动、冲洗剂组成的变化不甚敏感。因此，无论等度或梯度冲洗都可以使用。对强吸收物质的检测限可达到 1 ng。一般选择对欲分析物有最大吸收的波长进行检测，以获得最大的灵敏度和抗干扰能力。测定波长的选择取决于待侧物的成分和分子结构。表 10-3 列出了一些典型发色基团的摩尔吸收系数和相应的波长。

表 10-3　一些发色基团的最大吸收波长和相应的摩尔吸收系数

发色基团		λ_{max}	ε	λ'_{max}	ε'
醚基	—O—	185	1 000		
硫醚基	—S—	194	4 600	215	1 600
胺基	$—NH_2$	195	2 800		
巯醇基	—SH	195	1 400		
二硫化物	—S—S—	194	5 500	255	400
溴化物	—Br	208	300		
碘化物	—I	260	400		
腈	—C≡N	160			
乙炔化物	—C≡C—	175～180	6 000		
砜	$—SO_2$	180			
肟	—NOH	190	5 000		
叠氮化物	>C=N—	190	5 000		
烯烃类	>C=C<	190	8 000		
羰基	>C=O	195	1 000	270～285	18～30
硫酮	>C=S	205	强		
酯	—COOR	205	50		

在选择测定波长时，必须考虑到所使用的流动相组成。因为各种溶剂都有一定的透过波长下限值，超过了这个波长，溶剂的吸收会变得很强，就不可能测出待测物质的吸收强度。表 10-4 列出了 HPLC 中常用试剂透过波长的下限。

表 10-4　常用试剂透过波长的下限

溶剂名称	透过波长下限/nm	溶剂名称	透过波长下限/nm
丙酮	330	甲酸乙酯	260
乙腈	210	乙酸乙酯	260
苯	280	甘油	220
三溴甲烷	360	庚烷	210
醋酸丁酯	255	己烷	210
丁醚	235	甲醇	210
二硫化碳	380	甲基环己烷	210
四氯化碳	265	甲酸甲酯	265
三氯甲烷	245	硝基甲烷	380
环己烷	210	正戊烷	210
二氯乙烷	230	异丙醇	210
二氯甲烷	230	吡啶	305
甲酰替二胺	270	四氯代乙烯	290
二氧六环	220	甲苯	285
二乙醚	260	间二甲苯	290
环戊烷	210	2,2,4-三甲基戊烷	210
甲乙酮	330	异辛烷	210
二甲苯	290	乙醚	220
异丙醚	220	甲基异丁酮	330
氯代丙烷	225	四氢呋喃	220
二乙烷	275	戊醇	210

3. 荧光检测器

许多化合物特别是芳香族化合物、生化物质，被入射的紫外光照射后，能吸收一定波长的光，使原子中的某些电子发生跃迁之后，由于电子在分子中的碰撞消耗一定的能量而下降到第一电子激发态的最低振动能级，再跃回到基态中的某些不同振动能级，同时发射出比原来所吸收的频率较低、波长较长的光，即荧光。被这些物质吸收的光称为激发光。某些物质虽然本身不能产生荧光，但含有适当的官能团可与荧光试剂发生衍生反应，产生荧光衍生物，也可用荧光检测器检测。荧光检测器的最大优点是有极高的灵敏度和良好的选择性。一般来说，它比紫外吸收检测器的灵敏度要高 10～1 000 倍，可达 ppb 级。

4. 各种检测器的主要特性

各种检测器的主要特性见表 10-5。

表 10-5　各种检测器的主要特性

检测器	检测信号和单位	噪声	线形范围	选择性	流速影响	温度影响	最小检出限/（g/ml）	池体积/μl	梯度
紫外吸收	吸光度，A	10^{-4}	2.5×10^4	有	无关	小	10^{-10}	2～10	适宜
示差折光	折光系数，ΔI	10^{-7}	10^4	无	无	明显	10^{-7}	2～10	不宜
电导	电导率，$\mu\Omega^{-1}$	10^{-3}	10^6	有	无	明显	10^{-8}	0.5～2	不宜
介电常数	介电常数，ε	10^{-6}	10^4	无	—	明显	10^{-6}	2～10	不宜
荧光	荧光度	10^{-3}	10^6	有	无	小	10^{-13}	7	适宜
红外吸收	吸光度，A	—	—	有	—	—	10^{-6}	15	不宜
微吸附热	温度，℃	10^{-5}	10^4	无	有	明显	10^{-9}g/s	5～10	不宜
极谱	电解电流，A	—	—	有	有	有	10^{-9}	10	不宜
移动丝氢焰	电流，A	10^{-13}	10^5	无	有	无	10^{-7}	—	适宜
移动丝碱焰	电流，A	—	—	有	有	无	10^{-7}	—	适宜
放射性	放射性，cpm	10^{-11}	大	有	无	无	50	1 000	适宜
荧光增强	荧光度	—	10^2	有	无	有	10^{-9} g/s	—	适宜
库仑	电量，C	0.1μA	10^3	有	小	小	10^{-11} g/s	—	—
电子捕获	电流，A	10^{-12}	10^3	有	—	—	10^{-10}	—	适宜
喷射碰撞	电流或电压	—	10^4	有	无	无	10^{-11} g/s	—	适宜
光离子化	电流，A	10^{-14}	10^4	无	无	无	10^{-11} g/s	—	适宜
N-亚硝基	吸光度，A	—	10^3	有	—	—	10^{-7} mol	—	—
原子吸收	吸光度，A	—	—	有	无	—	10^{-9}	—	适宜

10.6 使用色谱柱的注意事项

（1）柱子在任何情况下不能碰撞、弯曲或强烈震动。

（2）当柱子和色谱仪连接时，配件（阀件、管路）一定要清洗干净，否则易出现无名峰。

（3）配制两种或以上洗脱液时一定要先脱气再使用，以免产生气泡，影响分析工作的正常进行。

（4）柱子与进样阀、检测器连接时不要用力过大，以免螺丝因压得过紧而折断，以不漏为宜。

（5）高粘度的溶剂（如乙醇、乙丙醇等）会增加柱压，影响柱效。

（6）换溶剂，由油溶性溶剂（如己烷）换成水溶性溶剂（如甲醇）时，要泵入两性溶剂（如二氯甲烷或乙丙醇）过渡一下。

（7）样品最好要用溶剂萃取法、吸附法、膜过滤法等提纯。

（8）要严格控制进样量，以免柱子超负荷，影响分离工作的进行。

（9）每天分析工作结束后，要洗去阀件中残留的样品，以免时间长了污染柱子。

（10）一种样品的分析工作结束后，在换新样品之前要洗去阀件中存留的样品，以免积液效应，影响新样品的分析。

（11）如用一定酸碱度的缓冲溶液或盐溶液的流动相时，每天用完后要用纯水或纯

甲醇冲洗柱子，直到流出液为中性或无盐离子为止。

（12）如果分析的样品吸附性较强或含有溶解性较差的组分时，分析工作结束后，换新样品前最好修一下柱头，清洗或更换烧结不锈钢滤片，以免影响新样品的分析效果。

（13）进新样品前，要先进一针流动相（即做一下进样动作），看是否有上次的样品残留。

（14）换新溶剂时，记录笔可能满刻度漂移，待稳定后将笔调至零点，即补偿掉因不同溶剂而引起的不同本底电流的变化。

（15）柱子不论何时都不能拆卸下接头，以免损失柱效，毁掉柱子。

（16）柱子的再生：硅胶柱很容易失活，其再生方法是依次使用二氯甲烷、甲醇、水、甲醇、干燥二氯甲烷、干燥己烷冲洗，冲洗时可以使用较快的流速，1 h 左右即可完成再生。对反相柱—C_{18}、—C_6H_5、—CN 柱子的再生，可先用 75 ml 蒸馏水冲洗，在此期间进入 4 次 200 μl 二甲基亚砜，然后用 75 ml 甲醇冲洗，再用 75 ml 三氯甲烷冲洗，最后用 75 ml 甲醇冲洗，即可完成再生。

10.7 HPLC 的定性和定量分析

1. HPLC 的定性分析

常用已知标准样品的定性，即在相同的色谱条件下，被测化合物与标样的保留值一致就可以初步认为被测化合物与标样相同。如果多次改变流动相组成后，被测化合物的保留值均与标准样品的保留值相一致，就能进一步证明被测化合物与标样相同。

2. HPLC 的定量分析

在环境监测中常用的定量方法为外标法。其根据为在一定浓度范围内，标样量与响应值之间有比较好的线性关系。可用下式表示：

$$A_0=f_0 \cdot C_0 \cdot V_0 \tag{10-1}$$

式中：A_0——峰面积；

C_0——标样溶液浓度；

V_0——注入的标样溶液体积。

由已知的 A_0、C_0、V_0 值即能求得系数 f_0 值，然后在完全相同的色谱条件下，注入与标样组分相同的待测组分，体积为 V_1，得峰面积为 A_1，根据上式，由已知 A_1、V_1 及 f_0 值，即能求出 C_1，即待测组分的浓度。

在用此方法定量时，需注意以下两点：

（1）测定样品期间需要经常注入标样，以得到不同时间的 f_0 值。

（2）在进行环境样品的检测时，样品都是有介质的，如水样、固废样等，在检测之前，都要对样品进行前处理。为考虑前处理的影响，对已知标准样品也要进行与样品一样的前处理过程，才能保证样品定量的准确性。

10.8 反相色谱

1. 反相色谱和正相色谱的区别

反相色谱和正相色谱的区别见表 10-6。

表 10-6 反相色谱和正相色谱的区别

项目	正相色谱	反相色谱
固定相	极性	非（弱）极性
流动相	非（弱）极性	极性
流出次序	极性组分保留值大	极性组分保留值小
流动相极性的影响	极性增加，保留值减小	极性增加，保留值增大

2. 反相色谱的固定相和流动相

在反相高效液相色谱中使用的固定相大多是各种烃基硅烷的化学键合硅胶，最常用的是 C_{18}，又称 ODS，即十八烷基硅烷键合硅胶。

反相高效液相色谱用的流动相为极性溶剂，如水和能与水互溶的有机溶剂。其流动相除要符合对一般流动相的要求外，还应注意以下几点：

（1）溶剂的粘度。在反相色谱中，以水和有机溶剂的混合物作流动相。在大多数情况下，混合物的粘度高于纯溶剂的粘度，在某个浓度下有一最大值。粘度增加使柱压升高，导致柱效下降。在梯度淋洗时必须注意。

（2）流动相溶剂的表面张力和介电常数。在常用溶剂中，水有最大的表面张力，是一种最弱的冲洗剂，增加水中的有机成分，表面张力减少，溶剂强度增加；相反，若在水中加入无机盐，则表面张力增加，溶质的保留值增加。

（3）反相条件下用得最广泛的流动相系统是甲醇-水、乙腈-水、四氢呋喃-水。不同的溶剂种类，其选择性将有较大的差异，为了增加峰容量和减少分析时间，经常采用梯度淋洗。对某些复杂的样品，还经常使用三元以上的溶剂系统。

10.9 仪器的日常维护

（1）贮液器：清洁是保持流动相贮液器正常使用的关键。要尽可能使用 HPLC 级的溶剂和试剂。含有缓冲溶液和非 HPLC 级的流动相一定要通过 0.45 μm 的过滤器过滤，以除去其中的颗粒物。改变流动相时应防止交叉污染。陈旧的流动相和用久的试剂瓶应定期废弃，防止生长微生物和组分改变。贮液器内壁应定期清洗。

（2）泵：泵的密封垫圈是最易磨损的部件。密封垫圈的损坏会导致很多故障。为延长垫圈的寿命要注意对其的保养，尤其是在用缓冲溶液作为流动相时，每天实验完毕后一定要把泵中的缓冲溶液冲洗干净，防止盐的沉积。泵要浸在无缓冲液的溶液或有机溶剂中。

（3）进样器：停机后要用溶剂冲洗干净进样器内残留的样品和缓冲溶液，防止无机盐沉积和样品微粒造成阀转子面磨损或阻塞。HPLC 的进样针是平头的，严禁用气相色谱用的尖针头进样。

（4）柱：防止柱性能下降除了本章 10.6 节中的注意事项外，还要注意：

①溶剂的化学腐蚀性不能太强。

②避免微粒在柱头沉降。

③泵上要装压力限制器，防止压力过高，冲击过大。

④流动相 pH＞7 时，用大粒度同种填料作预柱。

⑤分析柱前面最好加一个保护柱。

⑥柱子在不用时一定要洗去缓冲溶液，防止生长微生物。应该加入大于 10%的有机溶剂，将柱子两端用盖拧紧，保持柱填料湿润，不造成裂缝。

（5）检测器：要保持检测器清洁，每天用后连同柱子一起冲洗。要用经过脱气的流动相，防止气泡卡在检测池内。检测器的灯有一定的寿命，不用时不要打开。

（6）操作极限：每台泵都有压力上限，系统达到预定值时会自动停泵进行保护。根据经验设定上限压力在 15～20 MPa 为宜。

第十一章　气相色谱和气相色谱-质谱法

11.1 概述

11.1.1 气相色谱法

气相色谱法（GC），是一种可以在不发生化合物分解或化学重组的条件下分析气化的有机化合物的分离技术。气相色谱的流动相是惰性气体，通常为氦气和氮气；固定相一般为硅油或类似的材料。根据所使用的气相色谱柱不同，可以将气相色谱方法进行如下分类：

（1）毛细管柱气相色谱法：典型的毛细管色谱柱是由开口石英玻璃毛细管制备的，长度为 15～100 m，内径为 0.2～0.75 mm，涂有固定液相。尽管仍然有销售用于挥发性物质分析的玻璃毛细管柱，但大多数毛细管柱都是用熔融石英制作的。毛细管色谱柱较填充柱分析效率更高，在很多国家标准方法中都以毛细管色谱柱替代了填充色谱柱。

（2）填充柱气相色谱法：典型的填充柱是用玻璃或不锈钢管制成的，一般长度为 1.5～3 m，内径为 2～4 mm，填充涂有液相的细颗粒物（60～100 目硅藻土或活性炭）。

当气相色谱条件改变时，保留时间和分析的分离度也常常受到影响。例如，提高 GC 柱温改变了化合物在流动相和固定相之间的分配速率，导致保留时间缩短；通过选择不同长度、不同固定相涂敷量（即毛细管液膜厚度或填充柱的涂敷百分量）的色谱柱或改变液相也会改变 GC 保留时间。

与其他分析分离方法相比，气相色谱的优点是：分离效率高、速度快；可以采用多种灵敏度高、选择性好、线性范围宽的检测器；容易与其他方法联用。气相色谱的主要缺点是对高分子化合物和热不稳定化合物的分析有难度，现在由于出现了高温色谱柱和程序升温进样器（PTV），已扩大了样品分析的范围。

GC 检测方法是 GC 分析法中的一部分，它所涉及的内容包括检测器的正确选择和使用以及其他有关条件的优化。建立 GC 检测方法首先要针对不同的样品和分析物，正确选择不同的检测器，并使检测器的灵敏度、选择性、线性和线性范围及稳定性得到充分的发挥。一个良好的检测方法除了考虑检测器本身外，还应当考虑保证检测器前后色谱峰或信号不失真。

11.1.2 气相色谱-质谱法

质谱（MS）仪是一种灵敏度很高、性能优异的定性分析仪器，它可以测定化合物的

分子量、分子式和提供有关分子结构的信息。但是，一般的质谱仪（除 MS-MS 外）只能对单一组分给出良好的定性结果。将气相色谱仪与质谱仪连接起来，利用气相色谱进行混合物的分离，把被分离的组分送入到质谱仪中定性，这就是色谱-质谱联用（GC-MS）的意图，即气相色谱发挥其特点对混合物进行分离和定量分析，质谱按照分离时间的顺序将每个组分进行质谱定性。如今，GC-MS 已成为一种重要的分析分离手段。

GC-MS 具有灵敏度高、样品用量少和分析速度快等优点。GC-MS 由气相色谱仪—接口—质谱仪组成，与 GC 联用的质谱仪种类很多，其中有四极杆质谱仪、磁质谱仪、离子阱质谱仪及飞行时间质谱仪等。

1．结构

气相色谱-质谱系统主要由四部分组成：接口、质谱仪、计算机系统和真空系统。毛细管色谱柱出口通过接口直接插入到离子源中，载气被真空抽走，被测组分电离成分子离子和各碎片离子，经加速、聚焦后进入质量分析器中，将各离子按质荷比分离后，在离子检测器上变成电流信号输出。该信号经计算机收集、处理和检索后可以打印出各种质谱图和鉴定结果。真空系统保证整个质谱仪在真空状态下工作。

2．谱图

GC-MS 的谱图有两类，即质谱图和色谱图。质谱图是一次扫描时间内得到的峰强-质荷比图，扫描方式有连续扫描和跳变扫描之分。连续扫描（Scan）是在规定的质量范围内，连续改变射频电压，使不同质荷比的离子依次产生峰强信号，又称为全扫描（Full Scan）。Scan 质谱图包含了被测组分的分子量、元素组成和分子结构的信息，是未知组分定性的依据。跳变扫描是在一次扫描时间内，跳变改变射频电压 V，使相应质荷比的离子产生峰强棒图，而其他质荷比离子无信号。通常用选择离子监测（SIM）定量时采用这种扫描方式。它是将有限的时间集中在检测几个特征离子上，使灵敏度提高。由于这种质谱图中仅有几个特征离子峰，因此不能作为未知组分定性的依据。

色谱图通常有三种类型：总离子流图（TIC）、质量色谱图（MC）和选择离子监测图（SIM）。TIC 是将质谱中各组分产生的总离子流对保留时间或扫描次数作图。TIC 类似氢火焰检测器（FID）的色谱图，用来表明或监测基线、峰面积和分离度等色谱性能特征，已不再有质谱信息。为了充分利用全扫描质谱的信息，可以选取其中几个特征离子的峰强对保留时间作图，即得到 MC。MC 不同于 TIC，它具有质谱和色谱两者的信息。改变不同的提取离子，可以得到不同的 MC。MC 还可以用于检验一个色谱峰是单组分峰还是混合峰。选择离子谱图（SIM）是预先选定一种或 2～3 种特征离子跳变扫描，得出这些峰强随时间变化的图形。SIM 与 MC 一样都是特征离子的色谱图，但它们又有区别：MC 是先全扫描后选择特征离子，通过降低本底提高性能；SIM 是先选定离子后扫描，它通过特征离子的峰强来提高性能。

3．定性和定量

GC-MS 中用全扫描质谱图定性，图中分子离子峰可以用来确定被测组分的分子量，各碎片离子是该分子的一些组成部分。GC-MS 的定量基础是被测组分的峰强与其质量成

正比，它对两个甚至三个组分的混合峰仍然可以得到各组分的准确含量，这是其优于 GC 检测器的特征之一。

（1）定性分析：为了使定性准确，一般要进行下列条件的选择和操作：仪器调谐、条件设定、实时分析、数据处理、谱图检索和解析。

（2）定量分析：首先对 TIC 中要定量的组分进行鉴定，确定样品中被测定组分的存在；确定用于定量的特征离子；制作校正曲线和实际样品分析。浓度较大的样品用 Scan 方式定量，较小的用 SIM 方式定量。SIM 方式定量的灵敏度和选择性主要取决于特征离子的选择。通过选择分子离子或具有特征的、质量大且丰度高的离子，既能够排除其他组分的干扰，又可以最大限度降低检测限。

11.2 气相色谱分析中的干扰和色谱性能

1. 气相色谱分析中的干扰

（1）试剂类：溶剂、试剂、玻璃器皿及其他样品处理硬件都有可能对样品分析产生人为的干扰，所有这些材料在使用前，必须用分析方法空白证明在分析条件下是无干扰物质的。有时需要使用特定纯度的试剂和用全玻璃系统的蒸馏装置进一步纯化溶剂。

（2）样品污染：高浓度样品和低浓度样品依次分析时容易发生携带沾污。为了减少携带沾污的可能性，在样品和下一样品分析之间必须用适当的溶剂充分漂洗（冲洗）样品注射针和吹扫装置，应当在样品和下一样品分析之间完全烘烤吹扫和捕集装置或顶空进样装置。在实际工作中，当出现样品中被分析物质有异常高的浓度时，应当检查溶剂空白或分析用纯化水，检查是否发生交叉污染。如果发现存在于异常浓度样品中的目标化合物也在后续的样品中存在，分析人员必须证明该化合物不是来自于携带沾污。反之，如果这些目标化合物不存在于后续的样品中，则没有必要再分析溶剂空白或纯化水。

可以用甲醇清洗吹扫池，再用蒸馏水漂洗后在 105℃下干燥。也可以使用洗涤剂溶液，但是必须仔细除去吹扫池中的洗涤剂残留物。

（3）仪器沾污：除了从一个样品到下一个样品分析时的携带沾污，高浓度样品的分析还会导致分析仪器本身的污染，特别是在使用 GC-MS 时。消除这样的污染需要相当长的时间来清洗仪器。为了确保样品在 GC-MS 分析过程中停机时间最短，最可靠的方法是用其他分析技术对样品进行筛选。可以使用自动顶空进样器连接 GC-PID-ELCD 检测器筛选需进行挥发性组分测定的样品，使用 GC-FID 筛选需进行半挥发性组分测定的样品，也可以使用其他筛选方法。分析人员应当根据筛选结果，在不影响灵敏度的前提下为 GC-MS 分析选择适当的稀释倍数，避免系统沾污。

2. 色谱柱性能

度量色谱性能的最重要的参数之一是分离度。色谱峰的分离得益于良好的柱效（即色谱峰窄）和良好的色谱柱选择性（即在流动相和固定相之间被分析物的分配差别）。

（1）分析色谱的目的是要在合理的时间内分离样品组分，每个目标分析物与其共萃取物质的基线分离可以提供最好的定量结果，但是这种理想情况并不是总能实现的。

（2）一般来说，与填充柱相比，毛细管色谱柱具有更高的理论塔板数。因此，一般来说毛细管柱提供了更完全的目标分析物的分离。但是，对某些目标分析物而言填充柱也能够提供恰当的分离度，当要测定的目标分析物数量相对较少时是最适合使用的。

（3）对于可以使用单一过程测量的许多分析物而言，分离单个化合物的能力一般是其限制因素。在某些方法所列目标分析物名单中的分析物有时不能全部一一分开，特别是当目标分析物为异构体或性质相近的化合物时，它们在色谱分析中常常是共流出的或者不能完全分离的。在这种情况下，分析结果应当以两个或多个分析物的和来表示（如间-二甲苯、对-二甲苯）。但是，采用质谱分析的方法很少受到色谱分离度的影响，因为重叠的色谱峰可以由质量数分离。但是，如果化合物共流出，质谱法是不能对像间-二甲苯和对-二甲苯这样的位置异构体进行质量数分离的。

11.3 基线的影响

在分析过程中，应当尽量减少使基线升高或消除基线升高，通常采用适当的样品净化、稀释萃取物、使用预柱或衬管或使用选择性检测器以减少或消除基线隆起。基线隆起会导致很大的定量误差，在空白和标准溶液分析中发现基线抬高时，应当考虑色谱系统是否受到污染。这种污染可能来自不纯的载气、气体净化系统不合适、隔垫流失、色谱柱氧化和进样头或色谱柱中的裂解产物。这种污染是不允许产生的，应当通过预防维护程序和纠正操作加以避免。

11.4 GC 预防性维护和纠正操作

只要色谱系统受到高沸点物质的污染，特别是在进样口，就可以预料色谱性能会变差。分析人员应当进行仪器的日常维护，包括定期更换进样隔垫、清洗和老化进样口内衬管等，必要时可将接于进样口一端的毛细管色谱柱截去 0.5～1 m。

如果依旧出现色谱性能降低和鬼峰问题，可能需要清洗进样口的金属表面。毛细管色谱柱是可靠并易于使用的，但是，为了保证良好的分离性能，需要注意下列特定操作：

（1）毛细管柱和色谱炉壁之间的接触可以影响色谱性能和色谱柱寿命；

（2）应当小心不使氧气进入到毛细管柱中；

（3）只有在色谱炉冷却后才可更换进样隔垫；

（4）再次加热色谱炉之前，应当先用载气冲洗色谱柱 15 min；

（5）应当使用脱氧管除去载气中的痕量氧气，脱氧管应当定期更换；

（6）无论色谱炉是否在加热，都需要有载气流经色谱柱。

11.5 气相色谱分析中使用的设备和消耗品

1．进样系统

（1）挥发性有机物的分析：可以使用吹扫捕集系统、直接进样或其他装置将挥发性

有机物引入到GC中。吹扫捕集装置可用于水及土壤样品的分析。

（2）半挥发性有机物的分析：可以使用微量注射器穿过隔垫到进样口将含有半挥发性有机物的样品萃取液引入到GC中，进样口使得样品萃取液在被冲入到GC柱上之前先被气化，因此而得名“气体”色谱。为了得到满意的GC方法性能，应正确设置和维护进样口，还要经常更换隔垫以防止目标分析物的保留时间发生漂移和色谱峰拖尾。更换隔垫的时间表取决于隔垫的质量、注射针的尖锐程度和进样系统的操作。应当安装合适的进样口内衬管并且在需要时进行更换。

（3）进样口产生的疑难问题：包括热不稳定性分析物的分解和在毛细管进样口中对高沸点化合物的歧视。

①填充柱和大口径毛细管柱（内径＞0.50 mm）应当安装在0.635 cm（1/4 in）的进样口中，安装毛细管柱时需要同时安装进样口内衬管。

②窄口径毛细管柱（内径≤0.32 mm）应当安装在分流/不分流（Grob型）进样口中，对具有自动调整载气分流/不分流进样口的仪器可自动调整阀门使大部分气流（和样品）导向分析柱柱头，30～45 s后，分流阀打开，这样在分析期间大部分气流被放空，由此而减少了溶剂拖尾，同时保持适当的流量流经色谱柱。如果溶剂前沿干扰早期流出的分析物或者需要利用溶剂效应分离难以分离的分析物，应当将色谱炉初温设置低于注射溶剂的沸点。

③冷柱上进样和程序升温气化进样口允许分析在填充柱上和分流/不分流进样口中分解的热不稳定化合物。

2. 流量控制器

为了获得重现的GC保留时间，需要精确地控制气体流动相，GC中的流量控制器必须能够提供精确计量并具有适合于连接在GC仪上色谱柱流速的气流。

绝大多数GC仪都将限流器置于数字直读监测的电子流量控制器中，这些限流器用于提供具有精确载气流速（如对大口径毛细管柱使用小于20 ml/min的限流器）的气流。应当使用皂膜流量计或其他合适的手段定期检查载气流速（在进样器和色谱炉都加热的情况下）。

还应当正确控制钢瓶的压力。集合进气管路的压力必须足够大，这样单个气相色谱仪的柱头压变化才不会影响到其他气相色谱仪的气流。对所有多仪器用气体输送系统，推荐使用允许隔离仪器的肘节阀门。为了确保正确的气流控制，分析人员应每周实施预防性维护保养，使用氦气测试器或肥皂液检查气体输送系统里的每一个连接处是否有泄漏；分析人员还应当实施日常预防性维护保养作业，包括用于确保正确的气流控制和识别在气体输送系统中是否存在泄漏的操作。查找泄漏可以使用氦气泄漏测试器、肥皂液、静态压力测试或其他适用的手段。

载气应当是高纯度的，在钢瓶和气相色谱仪之间应有净化手段以除去痕量的氧气和水分；应根据仪器生产厂商的推荐更换脱氧管；气体流量控制器应采用不锈钢隔片，氯丁橡胶隔片是气体沾污的潜在来源，不应该使用。

3. 色谱柱

（1）窄口径毛细管色谱柱效率更高（即可以分离更多的分析物），但其柱容量更低（即无色谱峰失真时可以容纳较少的样品量）。

（2）由于分离度以色谱柱长度的平方根为函数而增加，因此，更长的色谱柱可以分离更多的分析物。

（3）增加色谱柱液膜厚度或色谱柱涂渍率可以提高色谱柱容量并延长保留时间。

（4）使用毛细管色谱柱已经成为环境和废物分析中的标准惯例。与填充柱相比，毛细管柱分离分析物的能力更强，但是，填充柱对于某些分析物也可以提供合适的分离度，并且当要测定的分析物相对较少时是最适于使用的。

（5）应当正确安装色谱柱，色谱柱两端应切割平整。受沾污的柱两端应当切去，并且应在放入石墨垫圈之后修整色谱柱。在分析期间，色谱柱不应接触色谱炉壁，同时不能超过厂商设定的色谱柱温度限值。

（6）应定期更换进样隔垫，隔垫螺母不应拧得过紧，不可将氧气引入到热的色谱柱中；不论色谱柱是否被加热都应有载气流经色谱柱；新色谱柱特别是填充柱，在分析样品前应先老化。

4. 检测器

检测器是对流出 GC 色谱柱的组分产生应答并产生用于定量测定的电子信号的转换器。除非有仪器厂商的特别推荐，选择性的非质谱检测器应保持在高于最高使用色谱炉温 20℃的温度下，以避免冷凝和检测器污染。GC 和 MS 之间的传输线应保持在高于最高色谱柱温的温度下，或者在仪器厂商的要求温度下，以避免冷凝。

11.6 气相色谱分析和气相色谱-质谱分析中的质量控制（QC）

1. 质量保证程序

实验室应建立正规的质量保证程序，应为数据的质量提供资料记录。应当保存所有数据表单和质量控制数据作为参考或检查的依据。

2. 色谱性能评价

数据的成功生成需要选择恰当的样品制备方法和分析方法以及经验丰富的操作人员。

（1）样品分析的每一个 12 h 周期中，应检查仪器系统的性能，这些检查应当是正规质量控制（QC）程序（包括仪器空白分析、校正标准溶液分析以及方法中的其他质量控制要求）中的一个部分。除了这些仪器质量控制检查之外，还应检查整个分析系统的性能（即样品制备、净化和分析），包括方法空白、基体加标、实验室控制样品、双样及方法中要求的其他 QC。一般建议所有方法的质量控制样品在样品分析的同时，在相同的仪器上进行分析。

（2）将进行中的数据质量检查与所建立的性能指标进行比较，确定分析结果是否满

足方法性能特征的要求。

（3）分析人员还应对色谱图和仪器操作进行评价，应当确认的问题包括：

①色谱峰是否正常（高斯分布）；

②得到的响应与以前的校正是否可比；

③色谱柱接头是否需要再拧紧；

④在校正分析中是否存在非色谱峰；

⑤在空白中是否存在污染物；

⑥进样口是否泄漏（如GC进样口隔垫需要更换）。

（4）应纠正明显的色谱峰拖尾、仪器泄漏、检测器响应的变化和实验室沾污，拖尾问题一般可追溯到色谱柱上的活性点、GC中的低温点或系统的泄漏。

（5）当分析性能变化达不到校正指标时，必须重新校正仪器。另外，在重大维修作业或更换硬件以后也需要重新校正仪器。但是，下列的一些过程也可能不需要进行再校正。

①不需要对仪器进行再校正的维护操作包括：更换隔垫、压缩气瓶、注射针、除湿吸附阱、除烃类或除氧剂吸附阱、电导检测器（ELCD）中的溶剂、吹扫管、聚四氟乙烯传输线、分流密封圈、色谱柱接头或内衬管。但是，其他过程包括清洗MS离子源、更换进样口或灯丝及清洗进样口等，无论什么时候进行这些操作后，在任何样品分析之前，分析人员都必须证明校正标准溶液的结果满足验收指标，否则就需要进行仪器再校正。

②与上述情况相反，有些维修过程很大程度上会影响到仪器的响应，不论仪器的能力是否已经满足校正验证验收指标的要求，系统都需要自动进行再校正，这些过程包括更换、替换或颠倒色谱柱、替换吹扫捕集装置上的吸附阱、重新涂敷检测器上的铷珠、更换氮磷检测器（NPD）中的氮气管、更换光离子化检测器密封圈或紫外灯、更换FID喷嘴、更换入射透镜、抽出透镜或反射极、更换电子倍增器及离子源盒等。更换和替换色谱柱也需要重新确定保留时间窗口。

（6）开始进行样品分析以前，分析人员应当证明所有的接触样品和试剂的设备都是无干扰的，这是通过分析方法空白完成的。每次进行样品萃取、净化和分析时，都应当制备方法空白并分析所感兴趣的化合物，作为防止慢性实验室污染的措施。

①方法空白的制备频度应当至少为5%，即针对每组多达20个样品的分析，依照同样的过程同时制备一个方法空白，用吹扫捕集技术分析挥发性有机物的样品，制备等同于分析。因此，针对每组多达20个样品的分析，必须在同样的分析班次期间在同一台GC或GC-MS上分析一个吹扫捕集方法空白。

②当一同被萃取的样品在不同的仪器上进行分析或在不同的分析批次上进行分析时，必须至少在其中的一台仪器上分析与样品相关的方法空白（如与样品一同被萃取）。应当在分析了一组样品并且证明仪器本身对样品不产生污染的所有仪器上分析溶剂空白。

③除非测定方法中另有描述，可以在校准标准溶液之后立即分析方法空白，保证没有来自标准溶液的携带沾污，或在分析批次的任何一点分析方法空白。

④当样品萃取物需要进行进一步净化时，相应的方法空白也应进行相同的净化过程。

⑤方法空白的结果应当是：低于实验室分析物的最低检出限，或低于在已验证的质量保证项目计划或其他适当的系统计划文件中指定的验收空白污染水平。

如果方法空白结果未满足上述验收（合格）指标的要求，实验室应当采取纠正措施查找和降低污染源，重新萃取和重新分析与此受污染的方法空白相关的所有样品。

⑥实验室不应将方法空白的结果从与此方法空白相关的样品分析结果中扣除，这样的“空白差减”不适于 GC 和 GC-MS 方法，而且经常会导致负的样品测定结果。如果方法空白不能满足合格指标，而且重新分析也不现实时，应同时向数据使用者提供样品结果和方法空白结果，并且讨论实验室所采取的纠正措施。

⑦也可以用方法空白和溶剂空白检查高浓度样品对下一个样品的携带沾污，如果不可能分析这样的空白（如使用无人看管的自动进样器时），分析人员应当在高浓度样品分析之后，至少审查后两个样品的分析结果。如果高浓度样品中的分析物未出现在以后的样品中，则表明没有携带沾污存在。如果很明显有携带沾污发生，则应当重新分析样品。

3. GC 和 GC-MS 仪器的质量控制

（1）基于平均响应因子的初次校正曲线的线性判断指标，是校正标准溶液中的每一个目标化合物的 $RSD \leqslant 20\%$。

（2）对基于最小平方回归（LSD）模式的线性和非线性校正曲线，推定系数（描述相关性，当代表最佳曲线复合度时该系数等于 1.00）必须≥0.99。描述相关性的系数是相关系数 r 和 r^2，这些系数都必须≥0.99。

（3）对每一个分析物和每一浓度级别的校正，由检验校正曲线推算出的百分比差为≤20%。这不是必须的，但对检查初始校正曲线的合格性是高度推荐的操作。

（4）对目标物的鉴定必须设定保留时间（RT）窗口。

（5）验证标准溶液中的所有分析物的保留时间都必须落在绝对保留时间窗口中。如果校正验证标准溶液中的一种分析物在保留时间窗口之外，则必须计算新的绝对保留时间窗口，除非仪器维修纠正了这个问题。

（6）校正验证结果必须在使用初始校正计算的响应值的±20%以内，如果超过这一限值，必须制作新的标准曲线，除非仪器维护纠正了这个问题。

4. 实验室能力的初始表征

每个实验室都必须通过对干净基体中含有目标分析物的参考样品（Reference Sample）获得具有合格准确度和精确度的数据，以证明对其所使用的样品制备和测定方法所具有的初次能力。另外，只要有新成员进行培训或仪器有重大改动时，实验室还都必须重复这样的证明试验。

参考样品是由含有分析物的加标溶液配制的，参考样品贮备液（添加标液）可以由纯的标准物质制备或购买有证标准溶液。如果是由实验室制备，参考样品浓液必须用不同于校正标准溶液配制用的贮备液配制。

实验室可以将参考样品中目标分析物的浓度调整到更能准确反映要分析的浓度范围。为了评价整个分析过程的性能，必须用与实际样品完全相同的方式处理参考样品。

为了达到添加的目的，应采用清洁基体（不含目标化合物或其他任何干扰化合物的基体），如对水性基体而言是不含有机物的试剂水，对固体基体而言是不含有机物的沙子或土壤。

参考样品的制备有如下方式：

（1）挥发性有机物：将 200 μl 参考样品浓溶液加入到 100 ml 不含有机物的试剂水中配制参考样品，立刻将此溶液转移至 20 ml 或 25 ml（或 4 个 5 ml）的气密注射器中。

（2）半挥发性有机物：将 1.0 ml 参考样品浓溶液分别加入到 4 份 1L 不含有机物的试剂水中配制参考样品。

采用与分析实际样品完全相同的步骤（包括样品萃取、样品净化和测定）分析 4 份混合完全的参考样品，以 4 次分析结果计算每一个分析物用μg/L 表示的平均回收（x）和用μg/L 表示的平均回收的标准偏差（s）。

一些标准测定方法给出的多个实验室的性能数据可以作为单个实验室性能评价的指导。将每一个分析物的 s 和 x 与测定方法中给出的性能数据表中的精密度和准确度的性能数据进行比较，如果所有分析物的 s 和 x 都满足适当的验收指标，则说明系统性能是合格的，可以开始分析实际样品。如果任一 s 值超过精密度限值或任一 x 值落在准确度范围以外，则系统性能对该分析物是不合格的。当一个或多个分析物未能达到至少一个性能指标时，应当采取如下措施：

（1）查找和纠正问题根源，针对所有分析物再重复试验。

（2）只针对那些未能满足要求的分析物再重复试验。但是，如果结果仍然失败，则确认测量系统的普遍问题，如果存在普遍问题，应查找和纠正问题根源并针对所有分析物重复进行试验。

在没有推荐实验室能力初始表征验收指标的情况下，实验室应当采用 70%～130%的回收率作为评价结果的指导。如果实验室能力初始表征是在清洁基体上进行的，4 次重复测定的分析物的平均回收率就应当落在范围内。另外，只要有新员工培训或者仪器有重大变化，实验室就要重复实验室能力初始表征，由此得到的结果数据应用于建立实验室验收指标。

有各种类型的仪器维修需要重新校正，但是并不都需要实验室能力初始表征。只有当仪器或分析过程有较大变化时，才需要重新进行实验室能力表征。例如，使用不同类型的检测器（由电子捕获检测器变到电导检测器）、在检测器上使用不同方式检测（选择离子变到全扫描）、改变萃取装置或溶剂、改变衍生化试剂，使用不同固定相的色谱柱、改变载气（由氢气到氦气）、改变色谱仪到检测器的接口等。

5. 基体加标样品和实验室控制样品

实验室分析用程序必须包括对方法性能（精度、准确度和检测限）受到的基体影响的评定。作为最低要求，在每个具有相同样品基体的多达 20 个样品的制样批次中，至少进行一个基体加标样品和一个未加标样品的双样分析，或者一个基体加标样/基体加标双样的分析。如果预期样品中含有目标分析物，实验室可以采用一个基体加标样品和未加标现场样品双样分析代替基体加标样/基体加标双样分析。

在吹扫捕集方法中，基体加标样/基体加标双样或基体加标样及未加标双样应当与样

品同时进行制备和分析。如果样品经过了萃取过程，基体加标样/基体加标双样应当与该批次的样品同时进行萃取，但可以在其他时间进行分析。另外，在每一批次的样品制备中，均应包含实验室控制样品。实验室控制样品是与样品基体相同、重量或体积相同的清洁（控制）基体。实验室控制样品中添加与基体加标样品相同浓度的分析物，并以相同的方式进行样品处理和分析过程。当基体加标样品的结果表明由于样品基体自身的原因出现问题时，使用实验室控制样品的结果证明实验室可以进行清洁基体的分析。按照下列方式测定基体加标样品和实验室控制样品的浓度，添加的标准溶液应当含有所有目标分析物。

（1）如果在校核性监测中检查到样品中某一特定分析物的浓度违背法定的标准浓度限值，添加的量应当等于或低于该限值，或者为背景浓度的 1～5 倍（如果保存有历史性数据），取其中浓度最高者。如果没有历史性数据，建议以相同基体的现场背景样品进行基体加标以保证高浓度的目标分析物和干扰不影响回收率。

（2）如果样品中某一特定分析物的浓度没有超出限值范围，分析人员可以向样品中添加与参考样品（Reference Sample）相同浓度的标准溶液，即为基体中估算的定量限的 20 倍或接近校正曲线的中间浓度。

（3）为了使所有被添加的化合物都得到精确和准确的数据，分析人员有两种选择：分析原始样品和一对基体加标样/基体加标双样，或者分析原始样品、双样和一个基体加标样品。如果样品中未含有所关心的目标分析物，实验室可以使用一对基体加标样/基体加标双样。如果样品中含有所关心的目标分析物，实验室可以使用一个基体加标样和双份未加标的现场样品。

首先分析一个样品来确定每一个分析物的背景浓度，根据所描述的选项，配制基体加标样品的浓度。配制基体加标样品是将适当体积的基体加标标准溶液加入到另一份样品中得到所期望的浓度，由第三份样品配制基体加标双样。用与原始样品相同的过程分析基体加标样/基体加标双样，并计算在基体加标样和基体加标双样中每一种分析物的浓度。同样，采用与原始样品相同的过程分析实验室控制样品，并计算在实验室控制样品中每一种分析物的浓度。

①回收率的计算：准确度是由添加在基体中分析物的回收率来评价的；清洁基体的实验室性能是由实验室控制标准溶液的回收率评价的。根据下式计算基体加标样、基体加标双样和实验室控制样品中添加的每种分析物的回收率（*R*）：

$$R\ (\%) = \frac{C_s - C_u}{C_n} \times 100\% \qquad (11\text{-}1)$$

式中：C_s——被添加样品的测量浓度；

C_u——未添加样品的测量浓度；

C_n——添加到样品中所造成的名义（理论）浓度的增加量，或实验室控制样品名义上的添加浓度。

②精密度的计算：精密度是由基体加标样/基体加标双样对或未添加样品的重复分析测量浓度（不是回收率）的相对百分差（*RPD*）估算的，根据下式计算 *RPD*：

$$RPD\ (\%) = \frac{|C_1 - C_2|}{\left(\frac{C_1 + C_2}{2}\right)} \times 100\% \tag{11-2}$$

式中：C_1——第一个样品的测量浓度；

C_2——第二个样品的测量浓度。

（4）基体加标样品和实验室控制样品的 QC 验收指标：

实验室需要建立对样品基体中单个实验室准确度和精密度的性能数据，另外，实验室应当通过采用控制流程图监测每一种样品基体的方法性能，许多方法可能没有包含对实验室控制样品的推荐验收指标，实验室可以以 70%～130%作为添加分析物回收率的临时验收指标，直至制定实验室内部控制样品的验收限值。制定了实验室内基体加标回收率后，实验室控制样品的结果应当落在这些限值的范围内，因为实验室控制样品是在洁净基体中配制的。即使测定方法中提供了基体加标样品和实验室控制样品的性能指标，实验室也应当建立自己的性能指标，并与这些测定方法中的指标进行比较。

作为一般原则，添加到样品中的大多数化合物的回收率应当落在 70%～130%的范围以内，但是，基体加标回收率和实验室控制样品的回收率会受到加标值与背景值比率的影响。

如果在测定方法中针对样品基体给出了多个实验室的性能数据时，比较每一个分析物的回收率（R），由于此性能指标是由多个实验室数据而制定的，应当也适用于大部分实验室。性能数据包括了背景浓度和添加浓度的测量误差允许值，并且假定添加量与背景值的比为 5∶1。如样品不是按照添加量与背景值比为 5∶1 的比例添加的，实验室应计算分析物的回收率验收指标。

还要将基体加标的回收率数据与实验室控制样品的数据进行比较（如果在分析基体加标样品和基体加标双样时使用平均回收率），如果基体加标样（或基体加标双样）中单个百分回收率在所设定的回收率范围之外，实验室应当确定是否有基体效应或实验室性能问题存在。如果实验室控制样品数据在所设定的限值以内，而基体加标样品的数据超出该限值，说明有基体效应存在。还应使用替代物的回收率评价这些数据，如果基体添加化合物和替代物的回收率都在验收指标限值之外，表明不仅有基体添加样和替代物回收率的问题，而且还存在普遍的分析问题。

6. 替代物的回收率

替代物是一类在化学组成上和分析过程中的行为与目标分析物相似而又在环境中不常存在的有机化合物。表 11-1 中列出了美国 EPA 方法中针对不同目标分析物建议使用的替代物。

实验室应当根据所设定的替代物回收率限值来评价单个样品替代物回收率的数据。替代物的回收率（R）计算如下：

$$R\ (\%) = \frac{\text{测定的浓度(或量)}}{\text{加入的浓度(或量)}} \tag{11-3}$$

表 11-1　半挥发性和挥发性有机物色谱分析方法中采用的替代物

分析技术	目标化合物	建议使用的替代物
GC	苯酚类	1-氟苯酚和 2,4,6-三溴苯酚
	邻苯二甲酸酯	邻苯二甲酸二苯基酯、异邻苯二甲酸二苯基酯和邻苯二甲酸二卞酯
	有机氯农药	2,4,5,6-四氯-间二甲苯和十氯联苯
	多氯联苯	十氯联苯
	硝基芳烃	2-氟联苯
	多环芳烃	2-氟联苯和一氟萘
	氯代烃类	
	氯代除草剂	2,4-二氯苯乙酸
GC-AED	农药	1,3-二甲基-2-硝基苯、二溴八氟联苯、四氯间二甲苯、十氯联苯和磷酸三苯基酯
GC-MS	半挥发性有机物	苯酚-D_6、2-氟苯酚、2,4,6-三溴苯酚、硝基苯-D_5、2-氟联苯和对三联苯-D_{14}
HRGC-LRMS	PCDDs 和 PCDFs	萃取时加入内标，无替代物
HRGC-HRMS	PCDDs 和 PCDFs	萃取时加入内标，无替代物

如果回收率不在实验室自定的替代物回收率限值范围内，需要进行下列过程的检查：

（1）检查计算中替代物溶液或内标溶液有无错误，如果发现错误，应重新计算数据。检查色谱图有无干扰峰和峰面积的积分。

（2）检查仪器性能，如果确定仪器性能存在问题，应解决该问题并且重新分析样品萃取物或重新分析样品（对挥发性组分的分析而言）。

（3）为了使一个或多个目标分析物在校正曲线的工作范围内或克服干扰物对某些分析物的干扰，有些样品需要进行稀释，这会导致替代物也被稀释至其响应值达不到回收率测定的浓度。如果在稀释程度小或未被稀释的样品或样品萃取物中可以得到替代物的回收率，则该回收率可以用来证明替代物是在 QC 的限值范围内，不需要采取进一步的措施。但是，应该将稀释和未稀释的分析结果都提供给数据的使用者。

（4）如果发现不是仪器的问题，就因当重新萃取和分析样品。

（5）根据重新分析的结果，如果回收率依旧在 QC 限值范围之外，则以“估算浓度”报告该数据。如果在重新分析之前，样品的存放时间过期，则将原始结果和重新分析结果都提供给数据使用者，并注明样品存放时间的问题。

11.7 有机物分析中的样品保存

1．挥发性有机物

对液体基体的样品，可以使用带聚四氟乙烯内衬的硅橡胶隔垫的标准 40 ml 玻璃螺口盖样品瓶，样品瓶和隔垫应当用肥皂水和水洗涤后用蒸馏去离子水冲洗，样品瓶和隔垫完全干净后，应当放置在烘箱中在 100℃干燥约 1 h（注：隔垫加热时间不可过长，例如不能超过 1 h，因为硅橡胶在 105℃时开始缓慢降解）。当采集样品时，液体和固体应当缓缓地注入到样品瓶中，减少搅动造成的挥发性化合物的损失。

一般来说，液体样品应倒入样品瓶中，在样品瓶中不带进任何气泡，如果由于猛烈倾倒导致有气泡产生，必须将样品倒掉，重新充装样品瓶。采样时应当将样品瓶完全充满，在盖好瓶垫和瓶盖并密封后，当样品瓶倒置时看不到瓶中的顶空。采样时就应将样品瓶密封，在样品分析前不能开封，以保护样品的完整性。

由于在不同温度下液体基体中的气体具有不同的溶解度和扩散性质，在样品贮存过程中也可能产生一些顶空，该顶空将以微气泡形式存在，此时挥发性有机物分析的样品也可使用。

样品瓶中大气泡的出现一般说明采样技术不正确或在样品中有气体析出来源，后者一般伴随着样品瓶内有压力形成（如用酸保存含碳酸盐的样品）。有研究结果表明“豌豆大小的气泡”（即直径不超过 6 mm 的气泡）对挥发性物质的分析数据不产生负面影响。

液体样品分析之前，应采用适当的取样技术将要分析的等分样品从样品瓶中取出。对分析体积较小的样品而言，可以用气密注射器通过样品瓶隔垫直接去取样品；对分析较大体积的样品（如吹扫捕集分析）而言，可以将样品直接倒入注射器筒中。打开挥发性样品的样品瓶并倒入注射器中会破坏用于今后分析的样品的真实性，因此，如果只有一个 VOA 样品瓶，强烈推荐分析人员同时也将第二个注射器充满，以保护可能的样品完整性损失。第二份样品保存至分析人员已经确定第一份样品的分析是正确的时候。

可以根据表 11-2 和表 11-3 中的方法充装用于固体和半固体基体样品的 VOA 样品瓶。在使用 125 ml 广口玻璃瓶时，应尽可能将容器充满，同时应在充装时轻轻拍打 125 ml 样品瓶尽可能消除自由空间。

表 11-2　有机物分析推荐的样品容器、保存技术和存放时间

样品基质	容器	保存技术	存放时间
挥发性有机物			
高浓度废物样品	装有搅拌子的 40 ml 样品瓶；125 ml 广口玻璃瓶，瓶口带聚四氟乙烯衬垫	4℃冷藏	14 d
无余氯的水性样品	2×40 ml 样品瓶，带聚四氟乙烯内衬隔垫的瓶盖	4℃冷藏，用 H_2SO_4、HCl 或固体 $NaHSO_4$ 调节 pH 小于 2；氯乙烯或 2-氯乙烯醚为目标分析物时，采集第二份样品不加酸保存	14 d
有余氯存在的水性样品	2×40 ml 样品瓶，带聚四氟乙烯内衬隔垫的瓶盖	样品采集到预先加入 4 滴 10%的硫代硫酸钠的 125 ml 容器中，缓缓搅动混合样品，转移至 40 ml 样品瓶中； 4℃冷藏，用 H_2SO_4、HCl 或固体 $NaHSO_4$ 调节 pH 小于 2； 氯乙烯或 2-氯乙烯醚为目标分析物时，采集第二份样品不加酸保存	14 d
水性样品中的丙烯醛和丙烯腈	2×40 ml 样品瓶，带聚四氟乙烯内衬隔垫的瓶盖	调节到 pH 4～5，4℃冷藏	14 d
固体样品（如土壤、沉积物、飞灰和污泥等）	装有搅拌子的 40 ml 样品瓶；125 ml 广口玻璃瓶，带聚四氟乙烯衬垫	氯乙烯或 2-氯乙烯醚为目标分析物时，采集第二份样品不加酸保存	萃取前 7 d，萃取后 40 d
半挥发性有机物			
浓缩废物样品	125 ml 广口玻璃瓶，瓶口带聚四氟乙烯衬垫	无	萃取前 7 d
无余氯的水性样品	4×1L 棕色玻璃瓶，瓶口带聚四氟乙烯衬垫	4℃冷藏	萃取后 40 d
有余氯存在的水性样品	4×1L 棕色玻璃瓶，瓶口带聚四氟乙烯衬垫	4℃冷藏，加入 0.008% $Na_2S_2O_3$（去现场之前在实验室加入）	无
固体样品（如土壤、沉积物、飞灰和污泥等）	250 ml 广口玻璃容器，瓶口带聚四氟乙烯衬	4℃冷藏	无

表 11-3 用于水性样品中有机物分析的容器、保存技术和存放时间

化合物	容器	保存技术	最长存放时间
丙烯腈和乙腈	带聚四氟乙烯内衬隔垫的玻璃瓶	4℃冷藏，0.008% $Na_2S_2O_3$，pH 调节到 4～5	14 d
联苯胺	带聚四氟乙烯内衬隔垫的玻璃瓶	4℃冷藏，0.008% $Na_2S_2O_3$	萃取前 7 d，萃取后 40 d
氯代烃类	带聚四氟乙烯内衬隔垫的玻璃瓶	4℃冷藏，0.008% $Na_2S_2O_3$	萃取前 7 d，萃取后 40 d
二噁英和呋喃类	带聚四氟乙烯内衬隔垫的玻璃瓶	4℃冷藏，0.008% $Na_2S_2O_3$	无
卤代醚类	带聚四氟乙烯内衬隔垫的玻璃瓶	4℃冷藏，0.008% $Na_2S_2O_3$	萃取前 7 d，萃取后 40 d
硝基芳烃类和环酮类	带聚四氟乙烯内衬隔垫的玻璃瓶	4℃冷藏，0.008% $Na_2S_2O_3$，避光	萃取前 7 d，萃取后 40 d
亚硝胺类	带聚四氟乙烯内衬隔垫的玻璃瓶	4℃冷藏，0.008% $Na_2S_2O_3$，避光	萃取前 7 d，萃取后 40 d
有机氯农药	带聚四氟乙烯内衬隔垫的玻璃瓶	4℃冷藏	萃取前 7 d，萃取后 40 d
有机磷农药	带聚四氟乙烯内衬隔垫的玻璃瓶	4℃冷藏	萃取前 7 d，萃取后 40 d
多氯联苯	带聚四氟乙烯内衬隔垫的玻璃瓶	4℃冷藏	无
苯酚类	带聚四氟乙烯内衬隔垫的玻璃瓶	4℃冷藏，0.008% $Na_2S_2O_3$	萃取前 7 d，萃取后 40 d
邻苯二甲酸酯类	带聚四氟乙烯内衬隔垫的玻璃瓶	4℃冷藏，0.008% $Na_2S_2O_3$	萃取前 7 d，萃取后 40 d
多环芳烃	带聚四氟乙烯内衬隔垫的玻璃瓶	4℃冷藏，0.008% $Na_2S_2O_3$，避光	萃取前 7 d，萃取后 40 d
可吹扫的芳烃类	带聚四氟乙烯内衬隔垫的玻璃瓶	4℃冷藏，0.008% $Na_2S_2O_3$	14 d
可吹扫的卤代烃	带聚四氟乙烯内衬隔垫的玻璃瓶	4℃冷藏，0.008% $Na_2S_2O_3$	14 d

在每个采样点至少应采集和充装 2 个样品瓶，并且立即贴好标签。不能在机动车或任何排放系统的附近充装样品，因为排放的烟雾和蒸气会污染样品。每个采样点的 12 个样品瓶应分别封装在不同的塑料袋中以避免样品间的交叉污染，可以将活性炭放在塑料袋中以防止来自高浓度样品的交叉污染。在样品输送和贮存期间 VOA 样品瓶也会受到通过隔垫的挥发性有机物扩散的污染，为了监测可能的污染，应用不含有机物的试剂水配制行程空白，并经过采样、贮存和输送全过程。

2. 半挥发性有机物

用于半挥发性有机物测定的采样容器应用肥皂水和水洗涤后再用甲醇（或异丙醇）漂洗。样品容器应是玻璃的，有聚四氟乙烯（PTFE）内衬隔垫的螺口瓶盖，在没有 PTFE 内衬隔垫的情况下，用溶剂漂洗过的铝箔也可以用作内衬。但是，酸性或碱性样品可能与铝箔发生反应，导致对样品的污染。由于样品会受到来自塑料中的邻苯二甲酸酯和其他碳氢化合物的污染，所以塑料容器或塑料盖不能用于样品贮存。应小心充装样品容器，以防止所采集样品中的任何部分接触到采样人员的手套从而导致对样品的污染，不应在有排放烟雾存在的环境下采集和保存样品，如果样品要接触到采样器（例如，如果使用自动采样器），则用不含有机物的试剂水通过采样器作为现场空白。

3. 玻璃器皿的清洗

在分析含 ppb 级浓度组分的样品分析中，需要准备经过仔细清洗的玻璃器皿，否则由于污染引起的额外色谱峰的存在会导致在最终色谱图解释中出现许多问题。必须特别注意的是如索氏抽提器、KD 蒸发浓缩器等玻璃器皿或同将要蒸发到更小体积的萃取物接触的任何其他玻璃器皿，化合物的浓缩过程同样会浓缩污染物质，使得分析结果失真。

玻璃器皿的基本清洗步骤是：

（1）使用后立即除去表面残留物；

（2）热浸泡使大部分颗粒物疏松并漂浮起来；

（3）用热水漂洗掉漂浮的颗粒物；

（4）用氧化剂浸液破坏有机化合物痕迹；

（5）用热水漂洗冲刷掉被深度渗透剂浸泡而疏松的物质；

（6）用蒸馏水漂洗除去来自自来水的金属沉积物；

（7）用醇类（如异丙醇或甲醇）漂洗冲刷掉任何痕量有机物并除去水分；

（8）使用前，用与分析中使用的相同溶剂冲洗器皿。

下面依序讨论几项主要的基本清洗步骤：

（1）玻璃器皿（烧杯、滴管、烧瓶或样品瓶）与样品或标准溶液接触后，在放入热洗涤剂浸液中之前尽快用醇类冲洗。如果不这样做，浸液浴会使所有放入其中的其他玻璃器皿受到污染。

（2）热的浸液是将适当的洗涤剂加入到 50℃或者更高温度的热水浴中，粉状或液体洗涤剂应完全是合成的，而不是脂肪酸盐基的。因为水的硬度会使钙盐或镁盐与脂肪酸肥皂反应，形成硬水垢。这样的硬水垢或凝乳具有亲和力，特别是对含氯化合物，而且几乎完全不溶于水，会在水浴中的所有玻璃器皿表面沉积薄薄一层。

（3）除去有机化合物痕迹的最常用而且最有效的氧化剂是由浓硫酸和重铬酸钾或钠配制的传统铬酸溶液。为了使去除效率最大，浸液应当是加热的（40～50℃）。

（4）在洗涤和下一次使用的时间间隔中，玻璃器皿总有通过与空气或直接接触粘着某些污染的可能性。为了防止此类问题，最好在使用之前用分析中使用的相同溶剂冲洗玻璃器皿。干燥和贮存干净的玻璃容器是极端重要的，实验室玻璃器皿推荐在 100℃下干燥。如果不采用溶剂淋洗，可以在至少 300℃下加热玻璃器皿，蒸发掉所有有机物。但是，不能将这种高温处理方式用于容量瓶、磨口玻璃接口或烧结玻璃器皿的处理。

4. 高浓度样品

在同一个实验室内制备高浓度样品时，会发生痕量浓度样品的交叉污染。如果同时要处理这两类样品，理想情况下，需有一个实验室和一套玻璃器皿专用于高浓度样品的制备。如果这种方式不可行，当制备高浓度样品时，最低程度上应使用一次性玻璃器皿或至少有一套完全专用于高浓度样品的玻璃器皿。

11.8 样品的萃取、净化和分离

萃取和净化是分析环境样品和废物的成功关键，为了得到合理的测定，分析人员应当特别注意样品前处理过程的选择。

11.8.1 萃取

各种标准分析方法中通常都推荐了适当的样品萃取过程，典型的半挥发性有机物萃

取过程如表 11-4 所示，典型的挥发性有机物前处理过程如表 11-5 所示。

表 11-4　半挥发性有机物萃取和样品前处理技术

萃取技术	样品基体	目标分析物
分液漏斗液-液萃取	水	半挥发和不挥发性有机物
连续液-液萃取	水	半挥发和不挥发性有机物
固相萃取	水	半挥发和不挥发性有机物
索氏抽提	固体	半挥发和不挥发性有机物
自动索氏抽提	固体	半挥发和不挥发性有机物
加压流体萃取	固体	半挥发和不挥发性有机物
微波萃取	固体	半挥发和不挥发性有机物
超声波萃取	固体	半挥发和不挥发性有机物
超临界流体萃取	固体	半挥发性石油烃、多环芳烃、多氯联苯和有机氯农药等

表 11-5　挥发性有机物样品前处理技术

样品前处理（制备）	样品基体	目标分析物
溶剂稀释	油性废物	挥发性有机物
自动顶空	固体、水	挥发性有机物
吹扫捕集	水	挥发性有机物
共沸（恒沸点）蒸馏	水	极性挥发性有机物
真空蒸馏	水和固体	非极性和极性挥发性有机物

对水性样品的前处理方法（或萃取方法）包括使用分液漏斗连续萃取器的液-液萃取和固相萃取（简称 SPE），对土壤（沉积物）和固体废物的前处理方法选择包括使用索氏抽提、自动索氏抽提或超声波萃取的标准溶剂萃取方法，固体样品也可以使用加压萃取技术，如超临界流体萃取、加压流体萃取或微波萃取等萃取技术。

1．溶剂萃取

许多萃取方法都需要选择萃取溶剂或溶剂系统。萃取溶剂的选择取决于目标分析物，对所有分析物组没有单独一种溶剂是通用的。但是，无论使用何种溶剂系统，实验室都必须保证所选择的样品萃取方法能够对目标分析物提供合格的萃取效率。

（1）液-液萃取：用于从水性样品中萃取不溶于水或溶解度很小的有机物。在分液漏斗中用有机溶剂萃取一定体积的样品，萃取液经干燥后浓缩，有时根据需要还需进行溶剂转换，以适于下一步的分析。分液漏斗是用相对廉价的玻璃器皿，萃取过程也相对较快（三次，每次 2 min，萃取后过滤），但是实验强度大，使用的溶剂量较大，并伴有乳化现象，如果用机械技术不能破坏乳化现象，应当使用连续液-液萃取方法。

（2）连续液-液萃取：适用于从水性样品中萃取不溶于水或溶解度很小的有机物。在连续液-液萃取器中用有机溶剂萃取一定体积的样品，使用的溶剂密度必须大于样品的密度。萃取液经干燥后浓缩，如果需要还需进行溶剂置换，以适于下一步的分析。对带有容易引起乳化现象的悬浮颗粒物（固体含量高达 1%）的水质样品来说，连续液-液萃取器是非常适用的。但是，这种技术需要较昂贵的玻璃器皿，溶剂使用量相对较大，萃取

时间也交长（6～24 h）。

（3）固相萃取：适用于萃取水性样品中不溶于水或溶解度很低的有机物。一定体积的水样经泵使其穿过含有影响水中有机物萃取的固相的适当介质（如圆盘或小柱），再用很少体积的萃取溶剂流经该介质，使所感兴趣的化合物被洗脱出来。洗脱液经干燥、浓缩，必要时还需进行溶剂置换，以适于下一步的分析。合适的固相萃取介质允许萃取含有颗粒物的水性样品，速度相对较快，使用溶剂量少。但是，这种方法要求使用特定的装备，另外，要成功运用这一技术，要求分析人员严格按照方法细节进行操作。正确制备萃取介质是这一技术的关键。

（4）索氏抽提：适用于从固体样品，如土壤、相对较干的污泥和固体废物中萃取不挥发或半挥发性有机物。固体样品与无水硫酸钠混合，放入到萃取滤筒中，或两层玻璃棉之间，在索氏抽提装置中用适当的溶剂进行萃取。萃取物经浓缩后，如有必要，需进行溶剂置换，以适于下一步的分析。索氏抽提使用相对廉价的玻璃器皿。

2. 挥发性有机物的萃取

水、土壤（沉积物）、污泥和废物样品中需要分析的挥发性有机物可以通过各种方法经过萃取和引入 GC 和 GC-MS 系统中，方法的选择取决于样品基体、目标分析物的物理性质、复杂性和实验室中已有设备的情况。

11.8.2 净化和分离

对相对洁净的样品基体（如地下水），一般不需要做很彻底的净化，但是，分析人员应仔细权衡由于省去净化步骤而获得的时间上的节省与由此而产生的可能的停机造成的时间延长和数据丢失。

11.9 样品的分析过程

11.9.1 色谱性能

在每一种分析方法中都会给出推荐的色谱柱和仪器条件。色谱性能是由标准溶液的分离度和在校正过程中模拟检测器的响应能力以及分析过程的灵敏度、准确度、精密度等来表征的。对所采用的任何色谱程序或条件，实验室必须证明所要使用的色谱程序的性能满足具体应用的要求。

11.9.2 质谱性能

为了使仪器对不同的分析目的（SCAN 或 SIM）均处于最佳状态，通常在仪器稳定后和分析样品前，需要用标准物质做仪器调谐。这种标准物质是能够产生稳定的且具有较宽 m/z 离子碎片范围的物质，如 PFTBA 经 EI 电离后能够得到下列质量数的离子：69、

131、219、414、502 和 614。进样后，仪器可以自动按照 PFTBA 的标准质谱图对质谱仪的灵敏度、分辨率、质量数和丰度进行调整或校正。标准谱图中以质量数为 69 的离子为 100%，其他各离子峰的相对强度值，如质量数为 219、502 的离子分别为 13.8%和 2.0%，这是基准。

由于四极杆质谱存在质量歧视，故实际测量 PFTBA 质谱图中，质量数大于 69 的峰均偏低，如质量数为 219、502 的离子分别为 13.8%和 0.4%，需要分别乘以一个丰度较正因子 2.3 和 4.9 后，该实测谱图才与标准谱图一致。丰度校正因子小，表示质谱质量歧视小，性能好。近年来推出的仪器已经很好地克服了质量歧视效应。

在美国 EPA 方法中，对 GC-MS 性能检查提出了严格的要求。在开始数据采集之前，对半挥发性有机物分析而言，GC-MS 系统必须满足表 11-6 中的质谱丰度指标，调谐标准物为十氟三苯基膦（简称 DFTPP）；对挥发性有机物分析而言，必须满足表 11-7 中的质谱丰度指标，调谐标准物为 4-溴氟苯（BFB）。在样品分析之前，首先分析仪器性能检查溶液 DFTPP 或 BFB，并且每隔 12 h 进行一次。另外，如果实验室所采取的任何纠正操作（如离子源清洗或检修、色谱柱更换等）改变或影响到质谱指标时，必须重新确认仪器性能。GC-MS 的 12 h 的时间周期为从注射 DFTPP 或 BFB 开始到 12 h 结束。

表 11-6　DFTPP 关键离子和离子丰度指标

质量数	离子丰度指标	检查目的
51	质量数 198 的 10%～85%	低质量数的灵敏度
68	小于质量数 69 的 2%	低质量数的分辨率
70	小于质量数 69 的 2%	低质量数的分辨率
127	质量数 198 的 10%～80%	低到中质量数的灵敏度
197	小于质量数 198 的 2%	中质量数的分辨率
198	基峰，相对丰度为 100%或大于质量数 442 的 50%	中质量数的灵敏度和分辨率
199	质量数 198 的 5%～9%	中质量数的分辨率和同位素比
275	质量数 198 的 10%～30%	中到高质量数灵敏度
365	大于质量数 198 的 0.5%	基线的御值
441	存在，但是低于质量数 443 的丰度	高质量数的分辨率
442	基峰或大于质量数 198 的 30%	高质量数的分辨率和灵敏度
443	质量数 442 的 15%～24%	高质量数的分辨率和同位素比

表 11-7　BFB（4-溴氟苯）质量数强度指标

质量数	相对丰度
50	质量数 95 的 15%～40%
75	质量数 95 的 30%～60%
95	基峰，相对丰度为 100%
96	质量数 95 的 5%～9%
173	小于质量数 174 的 2%
174	大于质量数 95 的 50%
175	质量数 174 的 5%～9%
176	大于质量数 174 的 95%，但小于 101%
177	质量数 176 的 5%～9%

11.9.3 初期校正

任何分析仪器的校正都包括描述仪器的响应与引入到仪器中的分析物质量或浓度之间的相互关系，这种关系的绘图描述通常被称为校正曲线。为了进行定量测量，必须在所有样品分析之前建立这种被称为是初期校正（初校）的关系。

许多分析方法都是依靠线性模式校正关系进行定量的，即仪器的响应直接与目标化合物的量成正比。线性模式具有许多优点，简单而易于使用。但是，新的检测技术的出现以及许多技术对其可适用的所有分析物不能都进行最佳化，分析人员将越来越多地面临线性模式不适用或不恰当的局面。

色谱方法中的初校一般要求在覆盖仪器工作范围内分析至少 5 个含有不同浓度目标化合物的标准溶液，为了得到合格的样品结果，仪器的响应必须在初校建立的工作范围内。无论选择的是何种定量模式，将校正曲线外推至高于或低于实际标准溶液浓度之外都是不恰当的，并会导致严重的定量误差。建议分析人员有必要配制覆盖适合特定项目或类型分析物浓度范围的标准溶液。

1．外标法校正

外标校正是校正方法中最常用的一种方法，它是将来自样品的仪器响应与来自校正标准溶液中目标化合物的响应进行简单的比较，即样品的色谱峰面积（或峰高）与标准溶液的峰面积（或峰高）比较，检测器响应与校正标准溶液中分析物的量（质量）的比值定义为校正因子（*CF*）：

$$CF=\frac{\text{标准溶液化合物的峰面积(或峰高)}}{\text{注射的化合物质量}} \tag{11-4}$$

外标校正的优点是校正简单，对各种色谱方法都适用。其主要缺点是受色谱检测器系统的稳定性和样品或样品萃取液中的色谱干扰的影响很大。*CF* 也可以用标准溶液的浓度来计算，但是，用浓度计算 *CF* 时需要改变计算样品浓度的方程式。

2．内标法校正

内标校正包含了来自样品中目标化合物的仪器响应与进样前加入到样品或样品萃取物中的其他标准物的响应进行比较，将目标化合物的响应归一化到其他标准物的响应，这个“其他标准物”就称为内标，因为它包含在准确注射到仪器内的样品或样品萃取物等分样之中。

理想的内标物是被测组分的稳定同位素标记化合物，因为它们的物理化学性质相同。同系物的理化性质相似，还有相同的特征离子，又极易分离，是常用的内标物。其他物化性质相似的化合物，只要通过实验所得的定量结果在允许误差范围内，也可以作为内标物。

将固定量的内标加入到所有样品或萃取物中，同样量的内标也加入到每个校正标准溶液中。样品或样品萃取物中目标化合物的峰面积（或峰高）与样品或样品萃取物中内标的峰面积（或峰高）的比值与每个校正标准溶液中相应的比值进行比较，这个比值称为响应因子（*RF*）或相对响应因子（*RRF*），表明目标化合物的响应是相对于内标的响应

来计算的。

内标校正的优点是可以用来解决由于色谱系统响应值日常变动，以及引入到色谱系统中的样品或样品萃取物的准确体积变动的校正。除了将目标化合物的响应值（峰面积）归一化到样品或样品萃取物中的内标的响应值之外，目标化合物和内标的保留时间还可以用于计算目标化合物的相对响应时间（*RRT*）。*RRT* 表示为无量纲量：

$$RRT=\frac{\text{分析物的保留时间}}{\text{内标的保留时间}} \tag{11-5}$$

在每一个校正标准溶液中的每一个目标分析物的 *RRT* 相符性应当在±0.06 *RRT* 单位之内，因此，如果增加内标的保留时间，目标分析物会更易于满足这一指标。因此，当以保留时间选择适当的内标时应当慎重。选择用于定量目标分析物的内标过程中也应考虑保留时间尽可能相近。

内标校正的主要缺点是内标必须是在分析的样品中不存在、在色谱检测系统上产生明确的响应的化合物。通常推荐溴代、氟代或稳定同位素标记的目标化合物的类似化合物（如含氘原子而不是氢原子的化合物，或含 ^{13}C 原子而不是 ^{12}C 原子的化合物）作为内标。同位素标记的化合物绝大多数用于质谱检测系统的分析方法中，因为质谱检测器可以根据所加入的内标质量区分目标化合物和内标化合物，即使两种化合物在同一保留时间从色谱系统中流出。无论使用何种内标化合物，分析人员应当证明内标化合物的测量不受到目标化合物、替代物或基体干扰物的影响。一般而言，由于色谱不能够分离许多内标和目标化合物，内标校正对非 MS 检测器的 GC 方法并不是有效的。而使用质谱或质谱检测器使得内标校正法更实用，因为即使当色谱分离度不能满足需要时，利用内标化合物的质量数也可以与目标化合物进行区分。

当配制内标校正用的校正标准溶液时，向每个校正标准溶液中加入相同量的内标标准溶液，因此，每个校正标准溶液中内标的浓度是相同的，而每个目标分析物的浓度是变化的。内标溶液含有一种或多种内标化合物，在添加溶液中单个内标的浓度可以不同（例如在该溶液中不是所有的内标都需要浓度相同）。样品进样前加入到样品萃取物中的每种内标的质量必须是与加入到每个校正标准溶液中的质量相同的，添加到样品萃取物中的溶液体积应当对萃取物产生的稀释作用最小（如 10 μl 溶液加入到 1 ml 最终萃取液只产生可忽略的 0.1%的体积变化，这在计算中可以忽略不计）。

理想的内标溶液对每种分析物产生的响应因子为 1，但是在处理多于几个目标分析物时这是不实际的，因此，作为一般原理，内标产生的仪器响应（如面积数）不应当大于在相同浓度下与内标相关的响应最小的目标分析物的 100 倍。对响应最小的目标化合物，最小响应因子应当约为 0.01。对每个初校标准溶液，根据下式计算每个目标化合物相对于一个内标化合物的 *RF* 值。

$$RF=\frac{A_s \times C_{is}}{A_{is} \times C_s} \tag{11-6}$$

式中：A_s——分析物或替代物的峰面积；

A_{is}——内标化合物的峰面积；

C_s——引入到仪器中的分析物或替代物的质量，ng；

C_{is}——引入到仪器中的样品内的内标化合物的质量，ng。

GC-MS 方法的响应因子也要以采用每个目标化合物和内标化合物两个离子（*m/z*）的面积和计算。在上述方程中，*RF* 是无量纲的，因此，分析物、替代物和内标的量也可以使用除 ng 之外的其他单位。

由于使用内标补偿了目标化合物在色谱分离中的日常变动，因此当处理大量目标化合物或当这些化合物的色谱流出时间很长时，使用多个内标化合物的优势是非常明显的。当采用多个内标化合物时，根据其各自的保留时间使内标物与目标化合物相关联，因此应选择覆盖目标化合物的预期保留时间范围内的内标化合物。这样，内标化合物可以补偿小的保留时间漂移或响应值变化，而不影响所有的目标化合物。理想情况下，分析人员要使用足够的内标物使得每个目标化合物的相对保留时间（*RRT*）在 0.80～1.20 范围内。但是，其他的 *RRT* 范围也可以是适当的。

许多采用内标校正的方法都涉及对校正标准溶液、样品或二者中内标物的响应值的合格限值，由于内标物的实际浓度不能直接测量（例如必须假定加入到样品或样品萃取物中的内标物在分析过程中都存在），这些限值常常以峰面积表示，通常人们意见一致的限值范围是校正标准溶液中内标物峰面积的 50%～200%。

在没有干扰物的情况下，非常小的内标峰面积，特别是当所有的内标都受到影响时，说明分析人员或自动进样器的注射不正确；当内标面积大于 200%时说明有其他问题。

3. 同位素稀释校正法

同位素稀释校正是一种特定情况下的内标校正方法。在同位素稀释中，内标是目标分析物的稳定同位素标记物，在包括样品萃取在内的所有样品处理的步骤之前被加入到样品中。由于所添加的化合物只在有稳定同位素方面与目标化合物不同，每一个被标记的化合物的物理和化学性质与未被标记的“天然”同类物完全相同，因此，可能发生在任何样品制备、萃取、净化或测定过程中目标化合物的损失都会由类似的被标记的标准物损失反映出来。被标记的化合物与其天然同类物的相同相似性意味着未被标记的化合物的响应因子和相对保留时间都非常接近于 1.0。

将一定量的被标记的化合物添加到样品中，同时也添加到校正标准溶液中，由校正标准溶液得到的响应因子假定所有加入到样品中的被标记的化合物都到达检测器中。例如，如果样品中加入 100 单位的标记化合物，则必须在每一个校正标准溶液中也加入 100 单位的标记化合物，并且校正方法的惯例是假定 100 单位的所有物质都在要分析的样品中存在，这种假定允许分析人员由被标记的化合物的损失或表现增加来校正目标化合物的观测浓度，这种校正被定义为回收率校正。

只要天然化合物和同位素标记化合物的响应值可以与仪器背景噪音区分开，即使标记化合物的表观回收率只有其添加浓度的 5%～10%，同位素稀释校正也能够提供非常优异的结果。该限值还允许标记化合物的回收率超过 100%，这样的回收率并不说明有污染或其他问题，而是由于标记化合物自身校正中的固有的变动所引起的。固有的回收率校正是同位素稀释校正的主要优点之一，与传统内标分析相比，同位素稀释得到的结果一般更精确，而且偏差小。

同位素稀释校正的主要缺点是只能用于质谱检测系统，不是所有目标化合物都有其

标记同类物，同时还增加了同位素标记化合物的费用。当色谱系统不能够完全分离天然化合物和同位素标记的化合物时，需要用质谱根据它们质量数的不同将其区分开。因此，同位素稀释在电子捕获检测器或其他非选择性检测器上是很难实行的。

环境污染物中的许多化合物都可以得到其同位素标记同类物，但是，并不是所有的化合物都有其商品化的标记同类物。增加的标记化合物的费用也是其缺点之一，但是增加的结果精密度和准确度弥补了此项不足，又省略了某些采用的内标校正的日常 QC 分析。例如，如果在萃取前就将目标化合物的标记物全部添加到每一个样品中，则基本不再需要制备传统的基体加标样/基体加标双样。

同位素稀释校正通常用于 GC-MS 分析中的选择离子检测（SIM），例如多氯二苯并对二噁英和多氯二苯并呋喃的分析。由于这种操作方式只要求仪器监测几种目标化合物及其同位素标记的同类物的离子（*m/z*），因此大大地提高了方法的灵敏度，减少了干扰。

由于同位素稀释方法对在萃取之前或其他样品制备步骤之前加入到样品中的标记同类物有回收率合格限值，因此一般不含对用于监测其回收率的传统内标响应值的限值。这是因为只要标记化合物的响应值能与仪器噪音区分开，同位素稀释过程中固有的回收率校正足以控制整个分析过程。

同位素稀释校正法的响应因子计算类似于内标校正法中的计算，计算每个目标化合物相对其标记同类物的响应因子和每一个标记同类物相对其传统内标（进样前加入的）响应因子，对每一个化合物，这些计算可以包含多于一个以上离子（*m/z*）的面积。

4. 萃取内标法

有时被称为“萃取内标法”的校正是内标校正法和同位素稀释校正法进一步混合的产物，已经被某些研究者所采用。该方法是在萃取之前，化合物被当做传统的内标物加入到样品中（即在进样前加入到萃取物中）。采用与同位素稀释相同的假定，即所有加入到样品中的物质都到达检测器内，此时可以由内标物来校正目标化合物的结果。

当内标化合物与目标化合物非常接近时，这种方法是非常有用的。例如，由于 ^{13}C 标记的八氯二苯并呋喃（OCDF）可以产生干扰其他毒性更强的 PCDDs/PCDFs 化合物的质量碎片，因此，在进行 PCDDs/PCDFs 分析时，经常有意将该化合物从添加到样品中的标准溶液中删去。以相对于 ^{13}C 标记八氯二苯并对二噁英（OCDD）的响应值定量非标记的 OCDF。它们在样品处理、萃取、净化和分析过程中的行为是足够相似的，因此采用 ^{13}C 标记 OCDD 的回收率校正 OCDF 的响应。

当内标物与目标化合物相似程度较差时，萃取内标校正方法的应用可能是不恰当的。例如，在美国 EPA 方法 8270 中，6 种被推荐的内标物中 5 种为同位素标记的 PAHs，因此，这 5 种标准物可以用于它们的非标记 PAHs 的 GC-MS 同位素稀释分析。有些研究人员将这种分析扩展到其他非标记的 PAHs，使它们与这 5 种氘标记标准相关联。

例如，2,3,5-三甲基萘是取代的两环 PAH，其母体化合物是萘，它的氘标记物可被用作内标物。典型情况下 2,3,5-三甲基萘在苊-D_{10} 和芴-D_{10} 之间流出，因此，在使用传统内标校正方法的 GC-MS 分析中，它可以与这两种内标物中的任意一种相关联。但是，这两种内标物都是三环 PAHs，与三甲基萘并不相似。对 2,3,5-三甲基萘的物理性质和环

境数据表明，与这两种三环 PAHs 的内标物比较，2,3,5-三甲基萘与其两环 PAH 的母体萘有更多的共同之处。因此，在应用萃取内标校正方法中，与简单地与基于保留时间指定的内标物相关联比较，将 2,3,5-三甲基萘与萘-D_8 相关联会更好地反映所期望的该目标化合物的分析和环境行为。所以，分析人员在使用萃取内标校正时要仔细审查目标化合物的化学结构的关联，最后，分析人员可能发现同位素稀释校正法比萃取内标校正法更实用。

11.9.4 保留时间窗口

保留时间窗口是目标化合物鉴定的关键因素，在没有使用内标校正的色谱分析方法中都采用绝对保留时间用于化合物鉴定。设定保留时间窗口用以补偿由于进样和正常色谱变动产生的绝对保留时间中的微小漂移。应谨慎设定保留时间窗口的宽度以使假正和假负结果的出现率最低，保留时间窗口设定太严会导致假负结果或当替代物或添加的化合物鉴定错误时引起不必要的样品重新分析，保留时间设定窗口过于宽松会导致不能确认的假正结果。下面介绍的内容可用于 GC 方法的保留时间窗口设定：

（1）在保留时间窗口设定之前，要确认色谱系统操作正常，对要分析的样品基体中的目标分析物和替代物而言，系统条件达到了最佳化状态。所有单组分标准混合物和多组分分析物（如多氯联苯）在 72 h 期间内进行 3 次连续进样或者在小于 72 h 的周期内进样会导致保留时间窗口过于严格。

（2）记录每一个单组分分析物和替代物的保留时间（以分钟表示，到小数点后第 3 位），计算单组分分析物和替代物 3 次的绝对保留时间的平均值和标准偏差，对多组分分析物而言，选择 3～5 个主要色谱峰并计算它们的相对保留时间的平均值和标准偏差。

（3）如果目标化合物的保留时间的标准偏差为 0.000（即绝对保留时间之间没有差别），实验室则可以采用默认的标准偏差 0.01 min（或由追加的标准溶液进行采集数据）。

（4）每个分析物、替代物和多组分分析物中的主要组成物的保留时间窗口被设定为在 72 h 周期内，平均绝对保留时间标准偏差的 3 倍或者为 0.03 min，取其中较大者。

（5）针对每个分析物的替代物，以校正验证标准溶液中的每个分析物和替代物的绝对保留时间设定保留时间窗口中心。

（6）实验室必须就每一根色谱柱和每一台仪器计算每个分析物和替代物的绝对保留时间窗口，当安装新色谱柱或在维护中截短了色谱柱时，必须设定新的保留时间窗口。

（7）将替代物加入到每个样品、空白、质量控制样品和所有校正标准溶液中，它们在校正标准溶液中的保留时间被用于跟踪保留时间的漂移，只要观测的替代物保留时间在所设定的保留时间之外，分析人员便要在继续分析之前确定问题的原因并且进行纠正。

11.9.5 校正确认

在初校期间设定的校正关系必须在一定间隔期间进行验证。校正验证过程采用外标

校正技术和内标校正技术，以及线性和非线性校正模式。在美国EPA方法中，一般来说，在样品分析的每12 h分析轮班的开始必须用适当浓度的校正验证标准溶液对初校进行验证。12 h分析轮班开始于校正验证标准溶液注射（或MS调谐），结束于完成最后一个在12 h之内可以注射的样品或标准溶液的分析之后。如果分析物的响应值（或计算浓度）是在初校期间得到的响应值或者期望的校正检验标准溶液浓度的±20%之内，则认为初校仍然是有效的，分析人员可以继续使用初校的校正模式并对样品结果进行定量。如果任一分析物的响应值（或计算浓度）是在初校期间得到的平均响应值或校正检验标准溶液的预期浓度的±20%之外，则初校关系不再是有效的了，此时需要检查仪器操作条件，并且如果需要的话还需要将操作条件存为原始设定值，注射另一份校正检验标准溶液。如果分析物的响应值仍然不在±20%之内，则需要重新进行初校。

（1）线性校正的检验：线性校正的校正检验就是计算初校后与后续验证标准溶液分析之间的仪器响应值的百分漂移或百分差。利用下列方程式计算百分漂移或百分差：

$$\text{百分漂移（\%）}=\frac{\text{计算浓度}-\text{理论浓度}}{\text{理论浓度}}\times 100\% \quad (11\text{-}7)$$

其中，计算浓度是由初校的校正模式测定的浓度；理论浓度是配制的标准溶液的浓度。

$$\text{百分差（\%）}=\frac{CF_V-\overline{CF}}{\overline{CF}}\times 100\% \quad (11\text{-}8)$$

$$\text{百分差（\%）}=\frac{RF_V-\overline{RF}}{\overline{RF}}\times 100\% \quad (11\text{-}9)$$

其中，CF_V和RF_V是由分析验证标准溶液得到的校正因子和响应因子；$\overline{CF}$和$\overline{RF}$为由初校得到的平均校正因子和平均响应因子。由校正验证标准溶液计算得到的每个分析物的百分差或百分漂移必须在±20%的范围内。

（2）非线性校正的验证：非线性校正的校正检验也是采用上述百分漂移计算进行的，校正检验标准溶液中的每个分析物的计算百分漂移必须在±20%的范围内，也可以适当采用两个不同浓度的标准溶液检验校正结果。一个标准溶液的浓度应当接近定量限值。

（3）无论使用的是线性校正还是非线性校正，如果不能满足百分漂移或百分差指标中的一个，则不能进行样品分析，直到校正验证合格或者进行新的初校。如果重新分析单个验证标准溶液后校正仍未能通过验证，则需要调节仪器操作条件和进行仪器维修，并且再次分析另一份验证标准溶液，如果仍不能通过验证，则必须进行新的初校。

11.9.6 样品的色谱分离

根据化合物的挥发性不同，将样品萃取物引入到色谱仪中的方式有多种。

1．手动注射

注射1～5 μl样品萃取物。对填充柱来说，需要使用溶剂冲刷技术，用于毛细管柱的典型进样体积为1～2 μl。但是，如果分析人员能够证明性能合适，也可以采用其他注射体积。

2. 自动进样

自动进样器可以提供大体积进样和小体积（到 1～2 μl）进样，分析人员应当保证针对要注射的体积使用设计合适的进样器以及进样体积是可重复的。如果分析人员能够证明对所要进行的分析应用在性能上是合适的，也可以采用其他进样体积。

大体积进样器（简称 LVI）是将大体积（超过 5 μl）的样品注射到使溶剂被放空而保留分析物的低温进样口中，LVI 用于提高分析灵敏度，降低检测限或减少被萃取样品的量。这种分析的进样方式必须使用特殊的进样口，分析人员也必须确保满足样品制备和测定方法的所有质量控制要求。

当萃取溶剂的沸点和分析物的沸点有很明显的差别时，分析人员必须小心选择与样品制备技术和分析要求相兼容的溶剂。由于溶剂被放空，分析人员必须确保一个分析到另一个分析色谱图前后两端的色谱峰面积是重现的。注射大体积的萃取物不可避免地要将更多的溶剂转移到色谱柱上，这有可能导致如色谱峰分裂和前伸这样的色谱问题，这些问题必须在校正和样品分析之前加以修正。这种类型的进样口将更多的质量传输到分析色谱柱中，分析人员根据实际分析情况可能需要调整样品的浓度范围。

3. 吹扫捕集进样

吹扫捕集是将可吹扫的有机物引入气相色谱仪中去的一种萃取和进样技术。惰性气流通过样品后，将样品中可吹扫的有机物从水性样品基体中有效地转移到蒸气相中，蒸气相被吹过吸附剂捕集阱，可吹扫有机物在此被捕集下来。吹扫完成后，加热捕集阱并用惰性气体反冲，将可吹扫有机物解吸到气相色谱柱中。吹扫捕集易于自动化，从而得到良好的精密度和准确度，但该系统容易被含 mg/L 浓度级化合物的样品沾污。

吹扫捕集进样可以用于沸点低于 200℃、不溶于水或在水中溶解度很小的绝大多数有机化合物的分析，挥发性的水溶性有机化合物可以包括在这种技术中，但是由于吹扫效率差，有时 GC 或 GC-MS 的定量限将高出 10 倍，并且精度不稳。这种方法也受限于分析在色谱柱上以尖峰流出的化合物，包括低分子量的卤代烃、芳香烃、酮、腈类、乙酸酯类、丙烯酸酯、醚类和硫化物。对水溶性的分析物如酮类和醇类，当升高温度到 80℃时，与 20℃或 40℃比较，吹扫效率也会提高。

11.9.7 化合物鉴定

分析物的鉴定发生在样品萃取物的色谱峰落在保留时间窗口范围内，当没有很好地表征样品的组成时，还需要进一步确认。确认技术包括使用另一根不同固定相的色谱柱做进一步分析、GC-MS（全扫描或选择离子检测）或两种不同检测器的 GC 数据或使用其他公认的确认技术。

当使用第二根色谱柱进行确认时，分析应当满足所有质量控制指标。当采用 GC-MS 进行确认时，许多色谱干扰来自于一个或多个化合物与所感兴趣的分析物的共流出，或者是在分析物的保留时间窗口出现非分析物的色谱峰的结果。这类共流出问题影响定量分析和组分的鉴定，并且可能导致两根不同色谱柱定量结果之间的不吻合。因此，即使

当在不同的色谱柱上定性结果得以确认时，分析人员也应评价在两根色谱柱上的定量结果的符合性。

11.9.8 浓度计算

样品结果的计算取决于校正类型（外标法或内标法）和应用的计算模式（线性校正或非线性校正）。

（1）水性样品中以体积表示的样品浓度（C_V）的计算为：

$$C_V\ (\mu g/L) = \frac{X_s \cdot V_t \cdot D}{V_i \cdot V_s} \tag{11-10}$$

式中：X_s——引入到仪器中样品中分析物的计算质量（ng），所采用的校正模式类型决定了 X_s 的导出；

V_t——浓缩萃取液的总体积（μl），对吹扫捕集分析，V_t 为吹扫体积并等于 V_i，因此，在吹扫捕集分析中也可以使用其他单位的体积；

D——稀释因子，如果样品或萃取物在分析前被稀释；如果没有进行稀释，D=1；

V_i——萃取物注射体积（μl）。样品和校正标准溶液的标称体积必须相同，对吹扫捕集分析，V_i 为吹扫体积并且等于 V_t，因此，在吹扫捕集分析中也可以使用其他单位的体积；

V_s——被萃取或被吹扫的水性样品体积（ml）。如果单位为升（L）时，则用计算结果乘以 1 000 ml/L。

（2）固体样品和非水性样品以重量表示的样品浓度（C_W）的计算为：

$$C_W\ (\mu g/kg) = \frac{X_s \cdot V_t \cdot D}{V_i \cdot W_s} \tag{11-11}$$

式中：X_s——引入到仪器中样品中分析物的计算质量（ng），所采用的校正模式类型决定了 X_s 的导出；

V_t——浓缩萃取液的总体积，μl；

D——稀释因子，如果样品或萃取物在分析前被稀释；如果没有进行稀释，D=1；

V_i——萃取物注射体积（μl），样品和校正标准溶液的标称体积必须相同；

W_s——样品的重量（g），如果单位为 kg 时，则用计算结果乘以 1 000 g/kg。

11.10 色谱系统维护的建议

正确的措施包括下列纠正操作中的一种或多种。这里所列出的内容并不详细，分析人员应在本实验室特定仪器故障检查和分析过程方面积累自己的经验。色谱仪、检测器、色谱柱和零配件的生产厂商一般都提供了有关正确操作和与其产品相关的限制因素等详细信息。

（1）毛细管色谱柱：日常维护要求分析人员清洗和老化玻璃进样口内衬管或更换已经用二氯二甲基硅烷清洗和老化的新的内衬管，以 90°角截去接进样口一端 0.5～1.0 m 长的色谱柱，截去之前套上石墨垫圈。

（2）金属进样口：关闭色谱炉电源，当色谱炉冷却下来后将分析柱卸下，取出进样口玻璃内衬管，待进样口温度到达室温时，检查进样口并除去所有可以看到的外来物质。

将一个烧杯放在色谱炉内侧的进样口下方，用分别装有丙酮和甲苯的洗瓶按顺序漂洗整个进样口内壁，用烧杯接住漂洗下来的液体。按照仪器厂商的说明，配制老化剂溶液，当进样口内侧的所有金属表面被老化溶液完全涂渍后，用甲苯、甲醇、丙酮和己烷依次漂洗进样口，重新组装进样口并重新安装色谱柱。

参考文献

1. 吴烈钧. 气相色谱检测方法. 北京：化学工业出版社，2000.

第十二章　离子色谱在环境分析中的应用

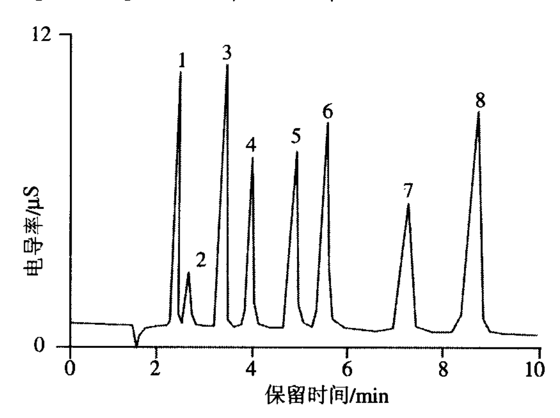
12.1 基本概念

离子色谱（简称 IC）是高效液相色谱（简称 HPLC）的一种，是分析阴离子和阳离子的一种液相色谱方法，HPLC 的色谱柱理论上适用于离子色谱。多本专著已详细地讨论了离子色谱的分离机理、检测器和应用，本文不再赘述。本节只讨论几个基本概念，希望可以帮助读者更好地应用 IC 解决环境分析问题。

12.1.1 应用范围

1. 阴离子分析

IC 的主要应用是分析阴离子，IC 发展的主要推动力是阴离子的分析。如一次进样，10 min 内可连续测定微克/升至数百毫克/升数量级的 F^-、Cl^-、NO_2^-、Br^-、NO_3^-、HPO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 等多种常见无机阴离子（见图 12-1）；也可方便地分离和检测小分子有机酸、卤氧化物、金属含氧酸、多价和疏水性阴离子等。因此，IC 问世之后很快就成为分析阴离子的首推和首选方法，并成为国内外有关权威机构分析阴离子的标准方法。我国也颁布了测定 F^-、Cl^-、NO_2^-、NO_3^-、HPO_4^{2-} 和 SO_4^{2-} 的离子色谱标准分析方法（HJ/T 84—2001）。

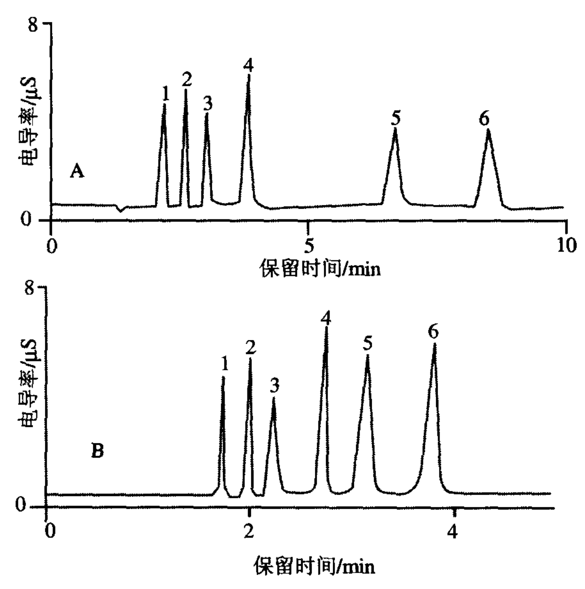


分离柱：IonPac®AG14A，AS14A-5 μm(3×150 mm)；淋洗液：8 mmol/L Na_2CO_3，1 mmol/L $NaHCO_3$；温度：30℃；进样体积：5 μl；检测器：抑制型电导；流速：0.5 ml/min；峰值（mg/L）：
1—氟化物，—；2—乙酸盐，20；3—氯化物，10；4—亚硝酸盐，15；5—溴化物，25；
6—硝酸盐，25；7—磷酸盐，40；8—硫酸盐，30

图 12-1　常见无机阴离子标准溶液色谱图

2. 阳离子分析

由于原子吸收法的快速、灵敏和选择性等突出优点，对无机阳离子，特别是对过渡金属和重金属的分析，主要是使用原子吸收法。但原子吸收法不能同时分析多个元素，其分析的结果是元素的总量，而 IC 可同时分离和测定多种离子。例如新型的弱酸型阳离子交换分离柱，一次进样 5 min 内就可完成环境常规检测中需要分析的碱金属（一价）、碱土金属（二价）及铵的分离与检测（见图 12-2）。IC 对有机胺和过渡金属的分析在很多领域中已成为常规分析方法，特别是对元素不同价态和形态的分析，以及 IC 的在线浓缩富集和基体消除技术已充分显示出 IC 的优点。



分离柱：IonPac CS12A(3×150 mm)；淋洗液：A：20 mmol/L 甲基磺酸；B：33 mmol/L 甲基磺酸；流速：0.50 ml/min；温度：30℃；进样体积：25 μl；检测器：抑制型电导；抑制器：CSRS®-ULTRA；峰值（mg/L）：1—Li^+，0.12；2—Na^+，0.50；3—NH_4^+，0.62；4—K^+，1.25；5—Mg^{2+}，0.62；6—Ca^{2+}，1.25

图 12-2　碱金属、碱土金属和铵的分离与测定

3. 有机化合物的分析

对有机化合物的分析，离子色谱对高效液相色谱和气相色谱是一种很好的补充。离子色谱中广泛应用的有机高聚物固定相在 pH 0～14 和有机溶剂（与水互溶的有机溶剂）中稳定，可用酸或碱作流动相。若有机化合物具有弱酸性，由于弱酸性的有机化合物在强碱性介质中以阴离子形式存在，故可用较强的碱作流动相，阴离子交换分离。若有机化合物具有弱碱性，由于弱碱性有机化合物在强酸性介质中以阳离子形式存在，故可用较强的酸作流动相，阳离子交换分离。对疏水性较强的有机化合物，可在流动相中加入适当的有机溶剂，减弱溶质与固定相之间的疏水性相互作用，缩短疏水性溶质的保留时间，改善峰形，调节选择性。因此，对水溶性和极性化合物，如有机酸和有机胺等，IC 方法是好的选择。

12.1.2 离子色谱仪

IC 系统的构成与 HPLC 相同，仪器由流动相输送部分、分离柱、检测器和数据处理系统（色谱工作站除做数据处理之外，还可控制仪器，半智能地帮助选择和优化色谱条件）4 个部分组成。这 4 个部分的功能与高效液相色谱相同，但其分离机理和检测器与高效液相色谱不同，分离机理主要是离子交换，检测方式主要是电化学检测器。另一个主要不同之处是 IC 的流动相要求耐酸碱腐蚀以及在可与水互溶的有机溶剂（如乙腈、甲醇和丙酮等）中不溶胀的系统。因此，凡是流动相通过的管道、阀门、泵、柱子及接头等均不宜用金属材质，即不可用不锈钢材料，而是用耐酸碱腐蚀的 PEEK 材料的全塑 IC 系统。全塑料系统和用微机控制的高精度无脉冲双往复泵，用色谱工作站控制仪器的全部功能、进行数据处理，以及在 0～14 的整个 pH 范围内和 0～100%的有机溶剂（与水互溶）性能稳定的柱填料和液体管道系统是现代离子色谱仪的主要特点。

离子色谱的最重要的部件是分离柱。柱管材料应是惰性的，一般可在室温下使用。高效高容量柱和特殊性能分离柱的研制成功和不断创新，是离子色谱迅速发展的关键。抑制器是抑制型电导检测器的关键部件，抑制容量高、死体积低、平衡时间快、能自动连续工作、不用复杂和有害的化学试剂是现代抑制器的主要特点。

离子色谱的检测器分为两大类，即电化学检测器和光学检测器。电化学检测器包括电导检测器、直流安培检测器、脉冲安培检测器和积分安培检测器；光学检测器包括紫外-可见和荧光检测器。电导检测器是 IC 的主要检测器，分为抑制型和非抑制型两种。抑制器能够显著提高电导检测器的灵敏度和选择性，可用高离子交换容量的分离柱和高浓度的淋洗液。离子色谱中主要采用抑制型电导检测器，本章也主要讨论抑制型电导检测器。电导检测器主要用于在溶液中以离子型存在的阴阳离子。安培检测器也有两种，即单电位安培检测器（或称直流安培检测器）和多电位安培检测器（或称脉冲安培检测器）。多电位安培检测器除工作电位外，另加一个较工作电位正的电位和一个较工作电位负的电位，用于清洗和活化工作电极。多电位安培检测器用于直流安培检测器不能测定的、易使电极中毒的化合物，如糖类、醇类和氨基酸等。光学检测器包括紫外-可见检测器和荧光检测器。紫外-可见检测器与普通液相色谱中所用的检测器无明显区别，用可见波长区时，常加入柱后衍生反应器，如薄膜反应器或三通。被测离子进入检测器之前在膜反应器中与柱后衍生剂（或显色剂）反应，由于薄膜反应器具有特殊结构，使显色剂与待测组分充分混合并加速显色反应，主要用于溴酸盐、碘酸盐等阴离子和硅、过渡金属、重金属和稀有元素等的测定。

近 10 年来，联用技术发展很快，已报道的联用方法主要有 IC-原子吸收光谱、IC-原子荧光、IC-MS 和 IC-ICP-MS 等，其中 IC-MS 和 IC-ICP-MS 已成为一些国家的标准方法。

12.1.3 离子色谱的分离机理和流动相

1. 离子色谱的分离机理

离子色谱的分离机理主要是离子交换，有 3 种分离方式，它们是高效离子交换色谱

（简称 HPIC）、离子排斥色谱（简称 HPIEC）和离子对色谱（简称 MPIC）。用于 3 种分离方式的柱填料的树脂骨架基本上都是苯乙烯-二乙烯基苯的共聚物，但树脂的离子交换功能基和容量各不相同。HPIC 用低容量的离子交换树脂（0.01～0.50 meq/g*），HPIEC 用高容量的树脂（3～5 meq/g），MPIC 用不含离子交换基团的多孔树脂。3 种分离方式各基于不同的分离机理，HPIC 的分离机理主要是离子交换，HPIEC 主要为离子排斥，而 MPIC 则主要基于吸附和离子对的形成。

HPIC 是基于离子交换树脂上可离解的离子与流动相中具有相同电荷的溶质离子之间进行的可逆交换，依据这些离子对交换剂有不同的亲和力而被分离。对高极化度和疏水性较强的离子，分离机理中还包括非离子交换的吸附过程。离子交换色谱的固定相具有固定电荷的功能基，阴离子交换色谱中，其固定相的功能基一般是季胺基；阳离子交换色谱的固定相的功能基一般为羧酸基。HPIC 主要用于亲水性阴、阳离子的分离。

典型的离子交换模式是样品溶液中的离子与固定相离子交换位置上的反离子（或称平衡离子）之间直接的离子交换。如用 NaOH 作淋洗液分析水中的 Cl^-和 SO_4^{2-}：首先用淋洗液平衡阴离子交换分离柱，当 NaOH 淋洗液通过阴离子交换分离柱时，树脂上带正电荷的季铵基全部与 OH^-结合；再将进样阀切换到进样位置，高压泵输送淋洗液，将样品带入分离柱；待测离子从阴离子交换树脂上置换 OH^-基，并暂时选择性地保留在固定相上；同时，被保留的阴离子又被淋洗液中的 OH^-基置换并从柱上被洗脱。在离子交换进行的过程中，流动相连续提供与固定相离子交换位置上的平衡离子相同电荷的离子，这种平衡离子（淋洗液中的淋洗离子）与固定相离子交换位置上的相反电荷以库仑力结合，并保持电荷平衡。

在树脂功能基（季铵基）位置上发生的淋洗液阴离子（OH^-）与样品阴离子之间的离子交换平衡是可逆的，如下式所示：

$$\text{Resin—NR}_3^+\text{OH}^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Resin—NR}_3^+\text{Cl}^- + \text{OH}^-$$

$$2\text{Resin—NR}_3^+\text{OH}^- + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow (\text{Resin—NR}_3^+)_2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$$

Cl^-和 SO_4^{2-}离子与季铵功能基之间的作用力不同，即在固定相上的保留不同。对树脂亲和力较弱的阴离子（如 Cl^-）比对阴离子交换位置亲和力强的离子（如 SO_4^{2-}）通过柱子快。所以，不同阴离子能相互分离。

固定相和流动相选定之后，决定被测离子保留的主要因素是被测离子的电荷数、离子半径和疏水性。一般规律为：被测离子的电荷数越大，保留越强；被测离子的离子半径越大，保留越强；被测离子的疏水性越强，保留越强。

经过分离柱之后，洗脱液先后通过抑制器和电导池、电导检测器。在非抑制型离子色谱中，洗脱液直接进入电导池。

离子排斥色谱的分离机理包括 Donnan 排斥、空间排阻和吸附过程。固定相主要是高容量的总体磺化的聚苯乙烯-二乙烯基苯阳离子交换树脂。离子排斥色谱主要用于有机酸、无机弱酸和醇类的分离。HPIEC 的一个特别的优点是可用于弱的无机酸和有机酸与在高的酸性介质中完全离解的强酸的分离。强酸不被保留，在死体积被洗脱。

离子对色谱的主要分离机理是吸附，其固定相主要是弱极性和高表面积的中性多孔

---

* meq/g：毫克当量每克。毫克当量（meq）表示物质和 1 mg 氢的化学活性或化合力相当的量。meq/g=（mg/g）×原子价/化学结构式量。

聚苯乙烯-二乙烯基苯树脂和弱极性的辛烷或十八烷基键合的硅胶两类。分离的选择性主要由流动相决定。有机改进剂和离子对试剂的选择取决于待测离子的性质。离子对色谱主要用于表面活性的阴离子和阳离子以及金属络合物的分离。

2. 离子色谱的淋洗液

（1）用于阴离子分析的淋洗液：

抑制型电导检测中，用于阴离子分析的淋洗液主要是弱酸的盐。对阴离子的测定，淋洗液阴离子必须容易质子化，其质子化型为弱电离的酸；淋洗液阴离子可在一个合理的时间从固定相洗脱溶质。离子交换分离是基于淋洗离子和样品离子之间对树脂有效交换容量的竞争，为了得到有效的竞争，样品离子和淋洗离子对固定相应具有相近的亲和力。另外，与淋洗液阴离子对应的阳离子可能在抑制器与 H^+交换。一般情况下，只要这种弱酸在 pH＞8 时能以阴离子形式存在，经化学抑制反应之后转变成弱离解的酸，其阴离子对固定相具有适当亲和力，这种弱酸的盐就可用作淋洗液。淋洗液的 pKa 越大，在洗脱液中它的离子型与质子化酸型的比值越小，洗脱液的背景电导越低。一个最好的例子是 NaOH，它是弱酸（水）的钠盐，pKa=14，在抑制器反应中，淋洗液中的钠离子与再生液中的氢离子化学计量地交换，H^+与 OH^-结合生成低电导的水。表 12-1 列出了用于阴离子分析的常用淋洗液。氢氧化物（OH^-）和碳酸盐（CO_3^{2-}/HCO_3^-）是目前使用最广的淋洗液。因为 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 混合溶液在抑制反应中易质子化形成低电导的酸（H_2CO_3）；Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 的混合溶液是缓冲溶液，能抑制样品不同酸度的影响；CO_3^{2-}/HCO_3^-同时含有一价和二价淋洗离子，可用较低的浓度于一次进样同时洗脱一价和多价离子。

表 12-1　用于化学抑制型电导检测阴离子分析的常用淋洗液

淋洗液	淋洗离子	抑制反应产物	淋洗离子强度
$Na_2B_4O_7$	$B_4O_7^{2-}$	H_3BO_3	非常弱
NaOH	OH^-	H_2O	弱
$NaHCO_3$	HCO_3^-	$[CO_2+H_2O]$	弱
$NaHCO_3/Na_2CO_3$	CO_3^{2-}	$[CO_2+H_2O]$	中
$H_2NCH(R)COOH/NaOH$	$H_2NCH(R)COO^-$	$H_3NCH(R)COO^-$	中
$RNHCH(R')SO_3H/NaOH$	$RNHCH(R')SO_3^-$	$RNH_2CH(R')SO_3^-$	中
Na_2CO_3	CO_3^{2-}	$[CO_2+H_2O]$	强

NaOH 淋洗液的抑制反应产物是水，背景电导低（小于 2 μS），淋洗液浓度改变时，背景电导不改变，梯度淋洗时无基线漂移，且水负峰非常小，可用大的进样体积，上述优点对提高方法的信噪比和灵敏度都非常有利。$Na_2CO_3/NaHCO_3$ 淋洗液的抑制反应产物是碳酸，碳酸的 pKa 为 5 左右，在水溶液中将部分离解，因此其背景电导大，约为 15～20 μS。随着 CO_3^{2-}/HCO_3^-浓度的改变，H_2CO_3 的浓度也会改变，因此 CO_3^{2-}/HCO_3^-淋洗液不适合用于梯度淋洗。NaOH 用作淋洗液的缺点是 NaOH 溶液易吸收空气中的 CO_2，产生对固定相的亲和力较 OH^-大的淋洗离子 CO_3^{2-}，使 NaOH 淋洗液的淋洗强度改变并引起基线漂

移和溶质保留时间改变，必须严格控制配制和使用 OH^- 溶液的条件方可得到较纯的 NaOH 或 KOH 溶液。一个最好的方法是用淋洗液在线发生器。

配制高纯度 NaOH（或 KOH）溶液的方法和注意事项如下：用去离子水将优级纯的新开瓶（或瓶盖严紧的已用过试剂）的圆粒 NaOH 或 KOH 配制成 50%的饱和溶液，存放于塑料杯中。放置至少 1 d 之后，用移液管从饱和溶液的中部准确移取适量溶液，加到已装有适量去离子水（已脱气）的淋洗液瓶中，混合均匀，立即拧紧瓶盖，并用氦气或者氮气加压。50%的饱和溶液用去 2/3 之后，应弃去重配。

（2）用于阳离子分析的淋洗液：

对阳离子分离，淋洗液阳离子必须容易羟基化并能生成弱电离的碱，要在一个合理的时间从固定相洗脱溶质离子，与淋洗液阳离子相对应的阴离子可在抑制器与 OH^- 交换。广泛使用的淋洗液是矿物酸，如硝酸、盐酸、硫酸和甲基磺酸。因矿物酸分子中的 H^+ 是一种有效的阳离子淋洗离子，在抑制器反应中与 OH^- 中和生成的水是最弱的碱，而其酸根 NO_3^-、Cl^-、SO_4^{2-} 和甲基磺酸根等均容易在抑制器与 OH^- 置换。改变淋洗液离子是改变阴离子分离选择性的广泛使用的方法，而在阳离子的抑制型电导检测中，氢离子几乎是唯一的阳离子淋洗离子。

（3）淋洗液组成、浓度和 pH 值对选择性的影响：

抑制型 IC 中选择性的改变主要取决于固定相的性质。这是由于两个主要因素：其一，IC 中的洗脱顺序主要是由带电荷的溶质与离子交换树脂上离子交换功能基之间的相互作用来决定的；其二，仅有有限的淋洗液可与抑制型电导检测器匹配。固定相可引起选择性较大范围的改变，但在固定相选定之后，流动相的选择在改善离子交换选择性上就起重要作用了。由于本节内容以应用为主，因此将重点讨论流动相的影响。淋洗液的组成、浓度、pH 值、非离子型淋洗液改进剂和温度是影响分离选择性的主要因素。

离子交换选择性系数决定溶质从固定相上取代淋洗液离子的程度，当淋洗液离子与固定相之间相互作用的程度改变时，保留和选择性也随之改变。影响相互作用的主要因素包括淋洗液和溶质的水合焓和水合熵、极化度、电荷数、离子半径和结构。

改变淋洗液离子的种类和浓度是改变阴离子分离选择性的广泛使用的方法。CO_3^{2-}/HCO_3^- 和 NaOH 两种淋洗液的选择性不同，常用碳酸盐淋洗液的 pH 值在 9～10 之间，而 NaOH 淋洗液的 pH 值常在 12 以上，该性质对多价阴离子分离的影响较大。例如 H_3PO_4 的离解对淋洗液的 pH 值非常灵敏。用 NaOH 作淋洗液时，磷酸的存在形态是三价阴离子 PO_4^{3-}，在 SO_4^{2-} 之后洗脱，若样品中 PO_4^{3-} 浓度很高，选用 NaOH 为淋洗液即可有效地消除对 NO_3^- 的干扰。用 CO_3^{2-}/HCO_3^- 淋洗液时，磷酸的存在形式是 HPO_4^{2-}，其保留时间靠近 NO_3^-。又如对高氯样品中痕量 SO_4^{2-} 的测定，除选择高容量柱之外，应选用碳酸盐作淋洗液，因为若选用 NaOH 作淋洗液，SO_4^{2-} 的保留时间靠近 Cl^-，而用 CO_3^{2-}/HCO_3^- 为淋洗液时，SO_4^{2-} 的保留时间远离 Cl^-。

$B_4O_7^{2-}$ 是较弱的淋洗离子，对固定相亲和力较弱，主要用于弱保留离子的分离，如甲酸、乙酸、丙酸等与 F^- 和 Cl^- 的分离。由于其抑制反应产物 $H_2B_4O_7$ 的背景电导足够低，亦可用作梯度淋洗的淋洗液。

淋洗液的浓度影响离子交换平衡和离子的保留，淋洗离子的浓度越高，淋洗液从固定相置换溶质离子越有效，溶质离子被洗脱的时间越短。但很重要的是，淋洗液浓度的

改变对保留时间的影响主要取决于溶质和淋洗离子的电荷数。若以被分离离子的容量因子（k_1）的对数对淋洗液浓度（E）的对数作图，可得到如图 12-3 所示的结果。淋洗离子浓度的改变对一价和二价溶质离子保留时间的影响不同。一价被测离子在树脂和流动相之间的分配系数与淋洗离子的浓度成反比，而二价被测离子的分配系数与淋洗液浓度的平方成反比。淋洗离子浓度的增加使二价溶质离子保留时间的减少明显大于一价溶质离子保留时间的减少，因而导致峰洗脱顺序的改变。如用 CO_3^{2-}/HCO_3^-为淋洗液分离 7 种常见阴离子，当淋洗离子浓度增加时，全部离子的保留时间都减小，但二价离子的减小速度大于一价离子，结果 NO_3^-/PO_4^{3-}和 NO_3^-/SO_4^{2-}的选择性改变明显。用改变淋洗液浓度来改变一价和二价离子之间分离的选择性是 IC 中普遍使用的方法，特别是当用 OH^-为淋洗液时。

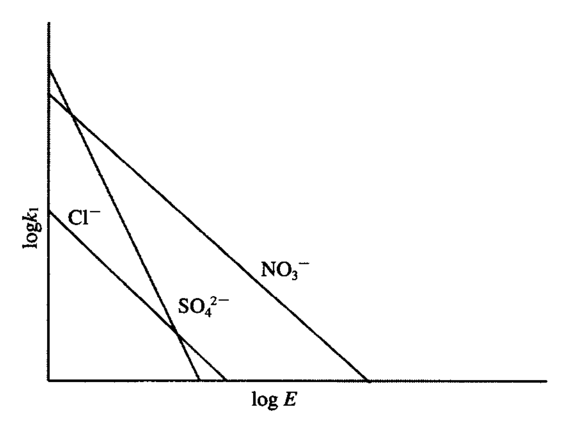


图 12-3　淋洗液浓度对一价和二价溶质离子保留的影响

流动相 pH 值影响离子交换功能基、淋洗液和溶质离子的存在形式，因而影响保留。这种影响在阴离子分离中较明显，特别是在非抑制型 IC 中，若淋洗离子是一种弱酸（或弱酸的盐），流动相 pH 值的改变将影响酸的离解，因而影响其电荷和洗脱溶质阴离子的能力。与淋洗液相同，弱酸或弱碱的溶质也受 pH 值的影响，因为它们的离解受淋洗液 pH 值的影响。增加溶质的电荷，将导致保留时间的增加。羧酸及阴离子 F^-、PO_4^{3-}、SiO_3^{2-}、CN^-、BrO_3^-和大多数胺类，受淋洗液 pH 值影响较大。因此当上述离子存在时，淋洗液 pH 值控制是重要的。强酸阴离子和强碱阳离子受 pH 值影响较小。一般情况下，当淋洗液的浓度增加时，一价和二价离子的保留时间都将缩短，而 pH 值的变化对多价离子的保留行为影响更大。一些多价离子的存在形态是 pH 值的函数。例如正磷酸在不同 pH 值下按以下三步离解：

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad pk_1=2.16$$
$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad pk_2=7.21$$
$$H_2PO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad pk_3=12.33$$

如果用 NaOH 作淋洗液，溶液的 pH 值将随着 NaOH 浓度的增加而提高。若用 0.001 mol/L（pH=11）的 NaOH 为淋洗液分离 F^-、Cl^-、NO_2^-、PO_4^{3-}、Br^-、NO_3^-、SO_4^{2-}共 7 种阴离子，PO_4^{3-}和 SO_4^{2-}不被洗脱，这是由于对二价 SO_4^{2-}的洗脱，一价淋洗离子 OH^-的强度

不够；而在 pH=11 时约有 10%的磷酸以 PO_4^{3-}形式存在，PO_4^{3-}和 HPO_4^{2-}都强保留在柱上，若再增大 NaOH 的浓度，一价和二价离子的保留时间提前，而磷酸的保留时间反而增加，因为随 pH 值的提高，H_3PO_4 以 PO_4^{3-}形式存在的百分数也相应提高，三价阴离子 PO_4^{3-}对固定相的亲和力明显大于二价阴离子 HPO_4^{2-}。

淋洗液中加入非离子型改进剂（也称有机改进剂），将影响疏水性离子对离子交换剂的亲和力、弱酸或弱碱溶质的离子化程度（pKa 值）以及功能基和溶质离子的溶剂化。非离子型改进剂影响选择性的主要因素是改进剂的种类和浓度。用有机溶剂作改进剂时需注意柱子和抑制器是否与所用改进剂的种类和浓度相匹配，很多柱子不与有机溶剂相匹配或只在某一浓度范围相匹配。有机溶剂的作用是减小疏水性溶质与固定相疏水表面的吸附作用，调节离子交换过程的选择性，改变分离柱对溶质的保留特性，从而改变洗脱顺序（选择性）、峰效和分离度；其二是改善样品的溶解性，扩大 IC 的应用范围。适合的有机溶剂包括甲醇、乙腈、乙醇、异丙醇和四氢呋喃等。若需较长的洗脱时间来改善分离度，则应选用含有甲醇的淋洗液；为了缩短保留时间，则应选用乙腈。淋洗液中加入有机溶剂时需注意的问题是：阴离子交换分离柱可用的有机溶剂是乙腈（100%）、甲醇（100%）、异丙醇（100%）和四氢呋喃（20%）等；阳离子交换分离柱可用的有机溶剂是乙腈（100%）、四氢呋喃（20%）；用乙腈时，不可直接将乙腈加到碱性的 CO_3^{2-}或 OH^-溶液中，因为乙腈水解成氨和乙酸，氨溶解于含有机溶剂的水中，其中的杂质可能引起干扰。

与流动相的组成、浓度和 pH 值相比，温度对选择性影响的可预测性较小。在抑制型 IC 中，温度通过改变固定相的质量传递特性或通过对溶质和固定相离子交换位置离子化程度的影响来改变溶质的保留时间。温度升高，一般使保留时间减小而色谱柱效率增加。温度对溶质和功能基离子化的影响，随溶质和功能基的类型不同而异。温度升高会引起某些溶质（特别是弱酸）或功能基的离子化程度改变，因而导致溶质的保留和选择性的改变。因为温度是离子电导的函数，为得到准确的结果，应在稳定的室温下工作，但不要求在某一固定温度下工作。

HPLC 中，保留时间随温度的增加而减小，保留时间改变的范围仅为 10%～15%。IC 中温度对保留的影响较 HPLC 中明显，这是因为温度对电解质的影响大于对非电解质的影响。IC 中离子的保留包括吸热和放热两种过程。离子交换过程为放热时，保留时间随温度的增加而减小；离子交换过程为吸热时，保留时间随温度的增加而增加。即随温度的增加某些离子的保留可能增加，而另一些离子的保留可能会减小。因此可由改变柱温来改变选择性。基于温度对阴离子保留影响的不同，可将其分成 3 组（见表 12-2）：弱保留的单电荷阴离子、多电荷阴离子和强保留的单电荷阴离子。温度的改变不影响同组阴离子之间的保留，不能通过温度的改变来改变它们的选择性，但对不同组阴离子之间保留的影响明显，温度对离子交换保留的影响还与淋洗液的种类和浓度有关。用 CO_3^{2-}/HCO_3^-为淋洗液时所显示出的 Van't Hoff 曲线斜率较用 NaOH 为淋洗液时大。这是因为用 CO_3^{2-}/HCO_3^-为淋洗液时为吸热过程，而用 NaOH 时为放热过程。对阴离子 SCN^-和 ClO_4^-，用 NaOH 为淋洗液时是放热过程，随温度的增加，它们保留的减小较用 CO_3^{2-}/HCO_3^-为淋洗液时大。反之，对 PO_4^{3-}和 $S_2O_3^{2-}$，用 NaOH 为淋洗液时是吸热过程，即温度增加，它们的保留时间增加，而用 CO_3^{2-}/HCO_3^-为淋洗液时是弱的放热过程，即温度增加，它们的保留时间减小。

当用相同种类不同浓度的淋洗液时，所得到的 Van't Hoff 曲线斜率也不同。淋洗液的浓度与其种类相比，淋洗液种类对保留时间的影响更大。与流动相的组成、浓度和 pH 值相比，温度对选择性影响的可预测性较小。

表 12-2　显示相似温度行为的阴离子分组

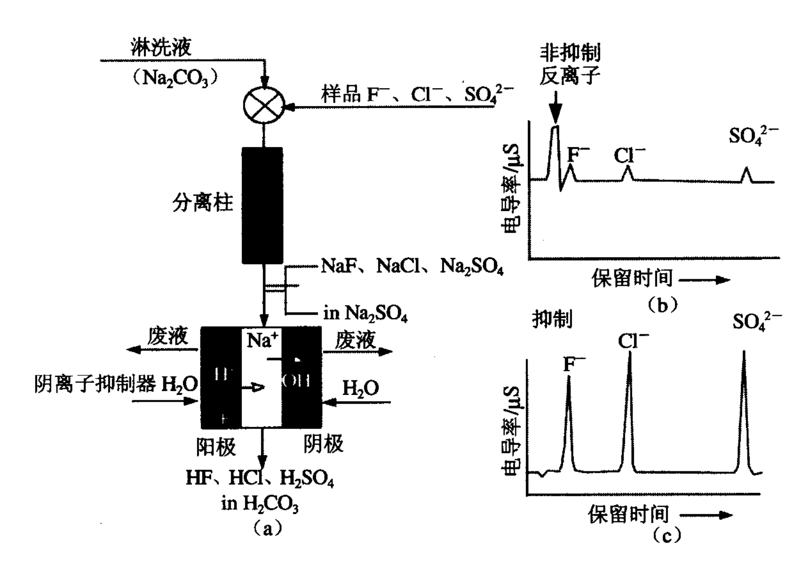
组名	离子（举例）	温度特性
弱保留单电荷阴离子	IO_3^-、BrO_3^-、NO_2^-、Br^-和 NO_3^-	保留时间随温度的增加而增加或减小
多电荷阴离子	SO_4^{2-}、草酸根、PO_4^{3-}、$S_2O_3^{2-}$	保留时间明显随温度的增加而增加
强保留单电荷阴离子	I^-、SCN^-、ClO_4^-	保留时间明显随温度的增加而减小

12.1.4 抑制器的工作原理

化学抑制型电导检测法中，抑制反应是构成离子色谱高灵敏度和选择性的重要因素，也是选择分离柱和淋洗液时必须考虑的主要因素。

12.1.3 节已述及，离子色谱有几种检测方式可用，其中电导检测是最主要的，因为它对水溶液中的离子具有通用性。然而，正因为它的通用性，作为离子色谱的检测器，它本身就带来一个问题，即对淋洗液有很高的检测信号，这就使得它难以识别淋洗时样品离子所产生的相对淋洗液而言小得多的信号。Small 等人提出的解决方法是选用弱酸的碱金属盐为分离阴离子的淋洗液，无机酸（硝酸或盐酸）为分离阳离子的淋洗液。当分离阴离子时，使淋洗液通过置于分离柱和检测器之间的一个氢（H^+）型强酸性阳离子交换树脂填充柱；分析阳离子时，则通过 OH^-型强碱性阴离子交换树脂柱。这样，阴离子淋洗液中的弱酸盐被质子化生成弱酸；阳离子淋洗液中的强酸被中和生成水，从而使淋洗液本身的电导大大降低。这种柱子称为抑制柱。因抑制柱无分离功能，后来发展的抑制器也不是填充柱，因此，现在的文献中都将其称为抑制器。

抑制器主要起 3 种作用：一是降低淋洗液的背景电导；二是增加被测离子的电导响应值，改善信噪比；三是消除反离子峰对弱保留离子的影响。图 12-4 说明了离子色谱中化学抑制器的作用。图中的样品为阴离子 F^-、Cl^-、SO_4^{2-}的混合溶液，淋洗液为 NaOH。若样品经分离柱之后的洗脱液直接进入电导池，则得到图中右上部的色谱图（b）。图中非常高的背景电导来自淋洗液 NaOH（Na^++OH^-），被测离子的峰很小，即信噪比不好，而且还有一个大的峰（与样品中阴离子相对应的阳离子，不被阴离子交换固定相保留，在死体积洗脱）在 F^-峰的前面。而当洗脱液通过化学抑制器之后再进入电导池，则得到图 12-4 中右下部的色谱图（c）。在抑制器中，淋洗液中的 OH^-与 H^+结合生成水。样品离子在低背景的水溶液中进入电导池，而不是高背景电导的 NaOH 溶液，被测离子的反离子（阳离子）与淋洗液中的 Na^+一同进入废液，因而消除了大的反离子峰（或称系统峰）。溶液中与样品阴离子对应的阳离子转移成了 H^+，由于电导检测器是检测溶液中阴离子和阳离子的电导总和，而在阳离子中，H^+的摩尔电导最高，因此样品阴离子与 H^+的摩尔电导总和也被大大提高。



（a）流程图；(b)非抑制；(c)抑制

图 12-4　抑制器的作用

抑制器的发展已经历了多个阶段。最早的抑制器是树脂填充的抑制柱，这种抑制柱的主要缺点是不能连续工作，树脂上的 H^+或 OH^-消耗之后需要停机再生，另一个缺点是死体积较大。1981 年商品化的管状纤维膜抑制器不需要停机再生，可连续工作，缺点是它的中等抑制容量和纤维的机械强度较差。第三阶段是 1985 年发展起来的平板微膜抑制器，不仅可连续工作，而且具有高的抑制容量，满足梯度淋洗的要求，但工作时需用硫酸提供 H^+。1992 年商品化的自身再生抑制器是第四代抑制器，这种抑制器不用化学试剂来提供 H^+或 OH^-，而是通过电解水产生的 H^+或 OH^-来满足化学抑制器所需的离子，并在电场的作用下，加快离子通过离子交换膜的移动，其最新型号是 SRS-ULTRA Ⅱ。这种抑制器是在平板微膜抑制器的基础上发展起来的电解和离子交换膜结合的可自动再生和连续工作的抑制器，具有高的抑制容量、快的平衡时间，噪音低，比较坚固耐用，工作温度从室温到 40℃，并可在高达 40%的有机溶剂（反相液相色谱用有机溶剂）存在下正常工作。

图 12-5 和图 12-6 分别说明阴离子和阳离子自动再生连续工作抑制器的结构和工作原理。当直流电压施加于阳阴极之间时，在电场的作用下，在阳极，水被氧化形成 H^+和氧气；在阴极，水被还原成 OH^-和氢气：

$$\text{阳极}\quad 3H_2O \rightarrow 2H_3O^+ + 1/2O_2\uparrow + 2e^-$$

$$\text{阴极}\quad 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2\uparrow$$

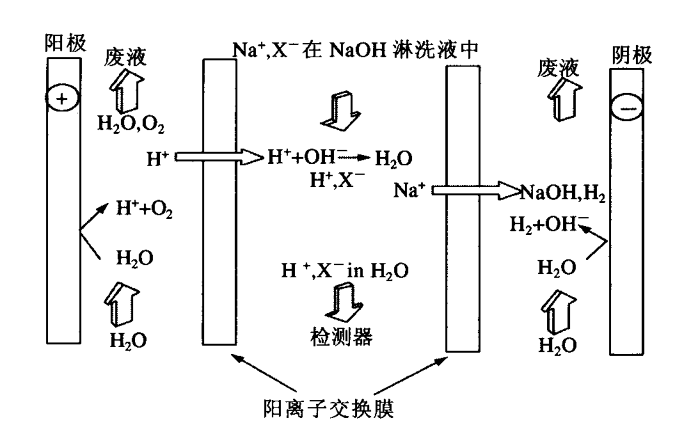


图 12-5　自动再生连续工作的阴离子抑制器的电化学反应和离子移动

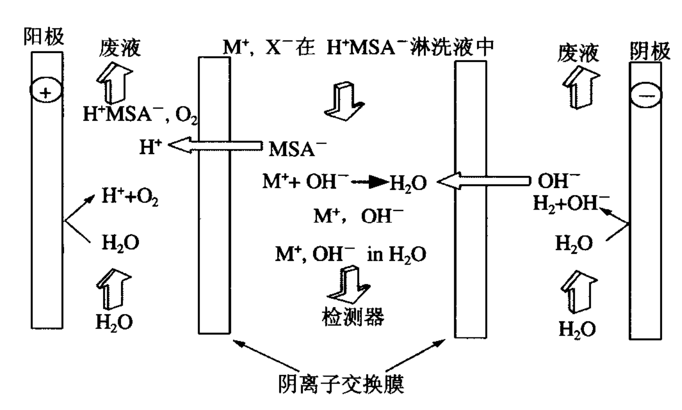


图 12-6　自动再生连续工作的阳离子抑制器的电化学反应和离子移动

如图 12-5 所示，NaOH 淋洗液从上到下通过抑制器中两片阳离子交换膜之间的通道。在阳极电解水产生的氢离子（H^+）通过阳离子交换膜进入淋洗液流，与淋洗液中的 OH^-结合生成水。在电场的作用下，Na^+通过阳离子交换膜与阴极电解水产生的 OH^-结合，所生成的 NaOH 通向废液。自动连续再生抑制器有如下优点：对淋洗液抑制所需的 H^+由电解水连续提供，不需用外加化学试剂去再生抑制器；抑制器开机后平衡快，并一直处于平衡状态（恒电流），基线漂移小；电解水不断提供 H^+和 OH^-，再加上电场引力，抑制容量大，能用于高容量分离柱所用的较高浓度淋洗液和梯度淋洗的抑制。使用时应注意保持抑制器内湿润，如发现干涸，建议在淋洗液通道注入水，在再生液通道注入 0.2 mol/L 硫酸，等待 20 min 后再使用。SRS-ULTRA 有 3 种工作模式，即用于常规分析的循环模式、高效的外加水模式和化学试剂再生模式。循环模式主要用于中等（μg/L 到 mg/L）浓度范围样品的分析，对低浓度（μg/L）的样品或含有有机溶剂、Cl^-或 NO_3^-的淋洗液，推荐用外加水模式。若淋洗液中有机溶剂的浓度大于 40%，最好用化学再生模式。

新型的整体抑制器（Atlas™）的工作原理与 SRS-ULTRA 相似，但由于结构的整体性，平衡快，基线噪声小，适合于低浓度（μg/L 级）阴离子的分析。

虽然树脂填充的抑制器是第一代抑制器，由于其制作简单（可自己做），价格便宜，抑制容量中等，至今仍在使用。

一种较新的改进型树脂填充抑制器是将树脂填充和电化学再生结合起来。图 12-7 为 DS-plus 抑制器的结构图。来自分离柱的洗脱液进入抵制池之后，按比例分成三部分，一部分通过阳极，一部分通过阴极，第三部分进入电导池。因为电导检测器的响应是与浓度成比例关系，而不是绝对质量。将抑制之后洗脱液的一部分送入电导池，不会影响检测灵敏度，这是因为样品的浓度未因分成三部分而改变。在 DS-plus 抑制器中连续抑制，电化学再生和气体去除在抑制器中可同时发生。

连续抑制：抑制池中填充的 H^+型阳离子交换树脂，发生如下反应：

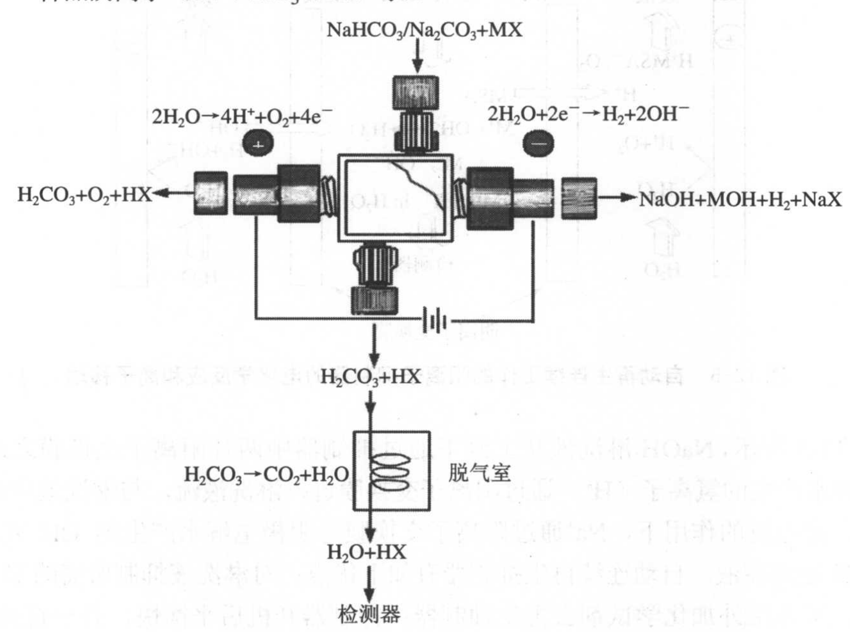
淋洗液：
$$NaOH+R-SO_3^-H^+\rightarrow R-SO_3Na+H_2O$$

或
$$NaHCO_3/Na_2CO_3+R-SO_3^-H^+\rightarrow R-SO_3Na+H_2CO_3$$

样品：
$$NaA+R-SO_3^-H^+\rightarrow R-SO_3Na+HA$$

式中：R——树脂；

A——样品阴离子（Cl^-、NO_3^-、Br^-等）。



M——阳离子（Na^+、K^+、Mg^{2+}等）；X——阴离子

图 12-7 DS-plus 抑制器中抑制池的结构示意图

来自流动相中的反离子 Na^+在抑制池中与 H^+交换。若 NaOH 为淋洗液，H^+与 OH^-结合生成水；若 $NaHCO_3/Na_2CO_3$ 为淋洗液，H^+与 CO_3^-结合生成 H_2CO_3。样品中的阳离子也与 H^+交换，释放出的 H^+与样品阴离子反应形成高电导的酸（即 HCl、HNO_3、HBr 等）。

电化学再生：电解水时，在阳极和阴极分别产生 H^+、O_2（气）和 OH^-、H_2（气）。在阳极产生的 H^+通过阳离子交换填充剂推动淋洗液中的 Na^+和样品中的阳离子到阴极。OH^-、CO_3^-、H_2 和样品中的部分阴离子通过阴极流出。H_2CO_3（或 H_2O）、O_2 和样品中的部分阴离子（酸型）通过电导检测池流出。

气体排出：经过抑制器的洗脱液在进入检测池之前先通过管状的脱气膜室。洗脱液

中的 H_2CO_3 离解成 CO_2（气）和水：

$$H_2CO_3 \rightarrow CO_2(\uparrow) + H_2O$$

CO_2 通过脱气膜的扩散，推动上面反应的平衡向右进行。除去 CO_2 可降低背景电导。

这种抑制器可连续工作，由于以 CO_2 的形式除去了经抑制后生成的 H_2CO_3，减小了 CO_3^{2-}/HCO_3^- 淋洗液的背景电导、水负峰和梯度淋洗的基线漂移，但抑制器的结构和操作均较复杂。

12.2 “只用水”作流动相载体的离子色谱

12.2.1 关键部件及工作原理

1. 淋洗液在线发生器的结构和工作原理

上节已讨论过以 NaOH 为阴离子淋洗液的优点，但也存在一些问题。因碱性 NaOH 溶液及固体试剂均极易吸收空气中的 CO_2，溶入的 CO_2 会转变成 CO_3^{2-}，而 CO_3^{2-} 是一种较 OH^- 淋洗强度大得多的淋洗离子。

淋洗液组成和浓度的改变不仅会引起保留时间的改变，而且不可避免地造成基线不稳、再现性不好，还会由于 CO_3^{2-} 的强的淋洗能力将强保留组分洗脱下来而出现鬼峰。虽然用煮沸除去二氧化碳后冷却的去离子水、经超声真空脱气的去离子水或氦气（或其他惰性气体）脱气的去离子水来配制淋洗液，并采用特殊的配制方法（即先配成 50%的 NaOH 饱和溶液，至少放置 1 d 后再用，用时再用吸液管从 50%溶液中取其中间部分来作稀释），可减小或消除 CO_2 的影响，但操作复杂、费时。已商品化的淋洗液在线发生器很好地解决了这个问题。

淋洗液发生器由高压 KOH 发生室和低压钾离子电解槽组成（见图 12-8）。KOH 发生室装有一个穿孔的铂金阴极，钾离子电解槽装有一个铂金阳极。KOH 发生室通过阳离子交换膜与钾离子电解槽连接。

离子交换连接器允许来自钾离子电解槽的 K^+ 通过并进入高压 KOH 发生室，而阻止来自钾离子电解槽的阴离子通过并进入高压 KOH 发生室。离子交换连接器将高压 KOH 发生室与常压钾离子电解槽隔开。在正负极之间加上直流电压，水发生电解。在正极产生的 H^+ 代替电解质溶液中的 K^+，被置换出的 K^+ 跨过阳离子交换连接器进入 KOH 发生室。这些 K^+ 与在阴极电解水产生的 OH^- 结合生成 KOH，即用于阴离子交换色谱的淋洗液。泵驱动去离子水通过 KOH 发生室，所产生的 KOH 溶液的浓度由加到 KOH 发生室上的电流和通过 KOH 发生室的水的流速决定。因此，在一个给定的流速，精确地控制施加电流就能精密而在线地产生所需浓度的 KOH 淋洗液。施加电流和所产生的 KOH 浓度之间存在非常好的线性关系。若将图 12-8 中的钾离子电解槽换成甲基磺酸根（MSA）电解槽，阳离子交换连接器换成阴离子交换连接器，在电解槽装入铂阴极，发生室装铂阳极，即构成用于阳离子分析的淋洗液发生器。所产生的阴离子淋洗液浓度和阳离子淋洗液的浓度与施加电流成正比，与淋洗液流速成反比，两者所产生的淋洗液浓度可达 100 mmol/L。

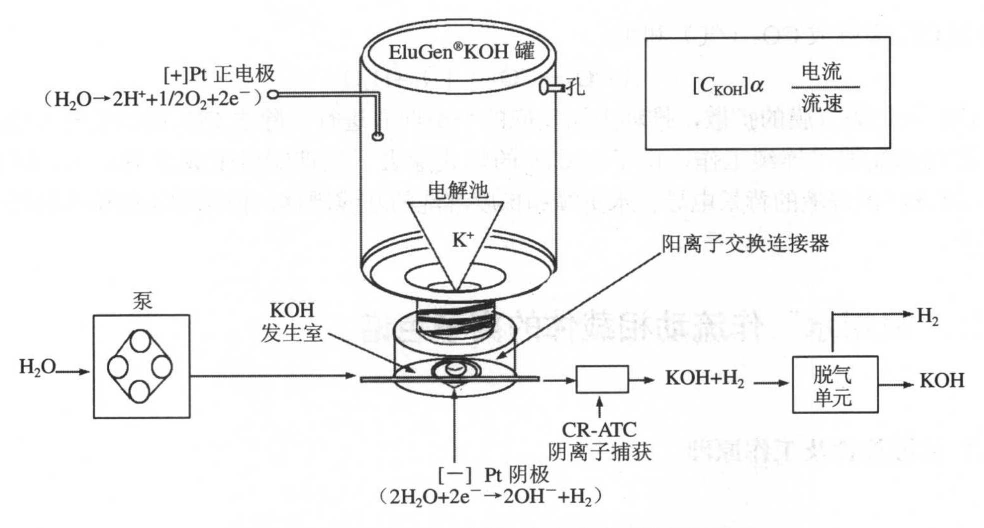


图 12-8　EG40 氢氧根淋洗液在线发生器结构示意图

2. 水和淋洗液中杂质（碳酸盐）离子的在线去除

进入淋洗液 KOH 中的 CO_3^{2-}等阴离子污染物，可在阴离子捕获器 CR-ATC（见图 12-9）中被捕获。在线淋洗液杂质捕获柱的结构和工作原理如图 12-9 所示。若来自淋洗液发生器的淋洗液中含有碳酸盐（或其他阴离子杂质），在捕获柱中，由于阴离子 CO_3^{2-}（碱性溶液中，CO_2 主要以 CO_3^{2-}形式存在）受到阳极电解水产生的 H^+的库仑“拉力”，将通过阴离子交换膜与 H^+结合生成 H_2CO_3，进入废液通道。与此同时，阴极电解水产生的 OH^-可补充通过阴离子交换膜进入废液通道而损失的部分 OH^-。进入分离柱的是不含 CO_3^{2-}的纯净的 KOH 淋洗液。该柱可自动连续工作，无需再生。

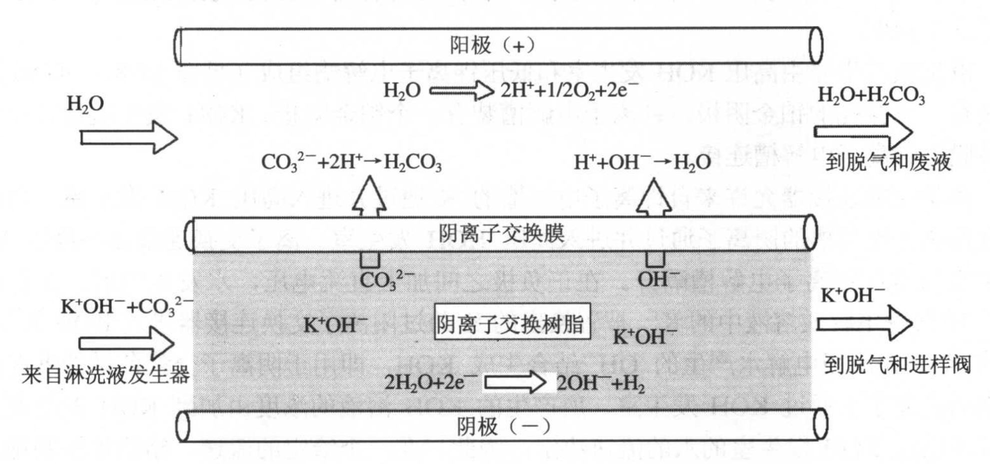


图 12-9　在线淋洗液杂质捕获柱结构和工作原理示意图

3. 电解-微膜抑制器

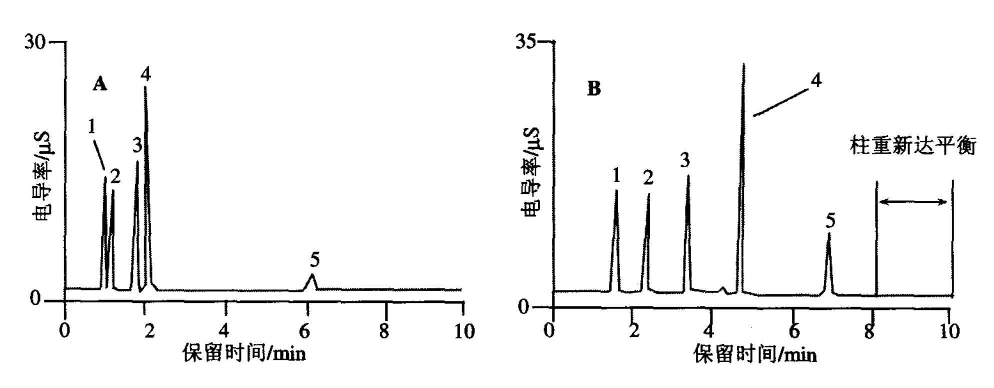
电解-微膜抑制器的结构和工作原理见本章 12.1.4 节。

电解-微膜抑制器的 3 个关键部件，淋洗液在线发生器、自动再生连续工作的电解-微膜抑制器和除去淋洗液杂质的连续工作捕获柱的工作原理均基于一个非常成熟的原理：电解水产生 H^+和 OH^-，离子通过离子交换介质的电荷选择性迁移。结合对 OH^-选择性的分离柱和色谱工作站，将离子色谱发展到一个崭新的阶段，这种仅用水的离子色谱可称为无试剂离子色谱，该离子色谱可称为 RFIC（Reagent－Free Ion Chromatography）。

12.2.2 RFIC 的突出优点

只需用去离子水作淋洗液的载体，在线产生高纯度无污染的酸、碱和盐淋洗液；只用鼠标控制电流和泵的流通即可产生准确而重现性非常好的淋洗液；改善等浓度和梯度淋洗的重现性，用等浓度泵作梯度淋洗，使用方便，减少泵的维修，延长泵的使用寿命；全面提高离子色谱的效率。

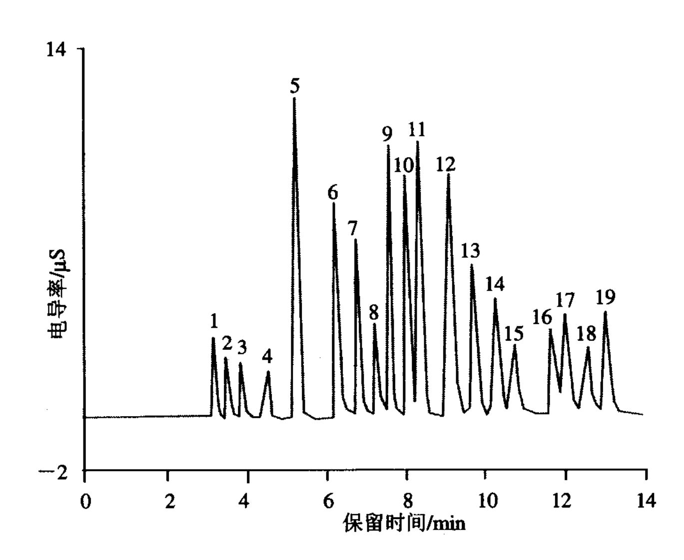
一个突出的优点是作梯度淋洗非常方便，不用通常使用的四元比例阀或两个独立的高压泵，只用一台等浓度泵将纯水带入 IC 系统，由移动鼠标操作来完成梯度淋洗。因为梯度淋洗液直接进入分离柱，不经过管道、阀门和泵等，极大地缩短了梯度淋洗之后的平衡时间。HPLC 和 HPIC 中，一次进样运行完成之后，需将淋洗液的浓度从梯度淋洗程序的最后浓度转变到梯度淋洗程序的起始浓度，再用起始浓度的淋洗液去替换系统中的淋洗液并平衡系统和柱子。这一过程一般需要 1～1.5 倍一次分析的进行时间。如图 12-10 所示的简单梯度淋洗程序，从 0～8 min，淋洗液的浓度从 0.5 mmol/L 升高至 25 mmol/L。一次进样运行完成之后，使分离柱回到 0.5 mmol/L KOH 的平衡状态，最少需要 12 min（8＋4 min）的平衡时间之后，方可做下一次进样。而用淋洗液在线发生器，因为改变浓度的淋洗液不经过管道、阀门和泵，而是直接进入分离柱，一般分离柱的死体积小于 0.5 ml，如淋洗液的流速为 2 ml/min，只需 2 min 平衡时间即可做下一次进样。因此有效地简化了操作，缩短了运行时间，使其与等浓度淋洗一样方便。



分离柱：IonPac AG11，AS11，4 mm；淋洗剂：A：15.5 mmol/L KOH；
B：0.5～25 mmol/L KOH（在 8 min 内变化）；
流速：2 ml/min；进样体积：25 μl；检测器：电导检测器；抑制器：ASRS；色谱峰（mg/L）：
1—氟离子；2；2—氯离子，3；3—硝酸根，10；4—硫酸根，15；5—正磷酸根，15

图 12-10 简单梯度淋洗程序

用 RFIC 方法非常方便，可以非常精确地用鼠标编辑各种浓度梯度程序，在一次进样中，可以把固定相亲和力弱的和强的离子以及对固定相亲和力相近的多种组分分离开，图 12-11 为 19 种阴离子的一次进样分析实例。由于可得到非常纯的 KOH 淋洗液，可在梯度的初始端用极低浓度的 KOH 淋洗液延迟弱保留成分的洗脱，有效地分离弱保留成分。由于 KOH 淋洗液的抑制产物是水，消除了水负峰，则可用大体积进样，直接提高方法的灵敏度。只有高纯水通过泵，消除了酸、碱、盐、络合剂和有机溶剂对泵的腐蚀，延长了泵的使用寿命。消除了手工配制淋洗液和再生液的误差及试剂杂质的干扰，使方法的重现性和实验室之间的可比性非常好。



色谱柱：IonPac AS18；淋洗液：KOH：12～44 mmol/L，0～5 min；44～52 mmol/L，8～10 min；淋洗单元：EGC-KOH 用 CR-ATC；温度：30℃；流速：1 ml/min；进样量：25 μl；检测器：抑制电导检测器（ASRS-ULTRA），自动抑制，循环模式；色谱峰（mg/L）：1—氟离子，0.5；2—乙酸根，2.5；3—甲酸根，1；4—亚氯酸，5；5—氯离子，3；6—亚硝酸根，6；7—亚硒酸，10；8—亚硫酸，10；9—硫酸根，10；10—溴离子，10；11—硒酸根，10；12—硝酸根，10；13—氯酸根，10；14—磷酸根，10；15—钼酸根，10；16—钨酸根，10；17—砷酸根，10；18—硫氰酸，10；19—铬酸根，10

图 12-11　多种阴离子的分离（KOH 梯度）

2003 年在国际匹兹堡分析仪器展览会上获得匹兹堡金奖和 R&I 100 奖的第一台 RFIC 离子色谱，用去离子水作载体，在线产生用于阴离子分析的 KOH 淋洗液和用于阳离子分析的 MAS（甲基磷酸）淋洗液。由于 RFIC 的上述突出优点，2005 年已发展到用去离子水作载体，在线产生用于阴离子分析的 K_2CO_3 淋洗液、$KHCO_3$ 和 CO_3^{2-}/HCO_3^- 淋洗液。用去离子水作载体，在线产生 K_2CO_3、$KHCO_3$ 和 CO_3^{2-}/HCO_3^- 淋洗液的原理，与用去离子水作载体在线产生 KOH 相同，即电解水（产生 H^+ 和 OH^-）和离子，通过离子交换介质的电荷选择性迁移。RFIC 的开发，只用水作淋洗液的载体全面提高了 IC 的效率，将 IC 推向一个新的发展阶段。

12.3 离子色谱在环境分析中的典型应用

12.3.1 离子色谱的样品前处理

1. 概述

离子色谱的样品前处理，在《离子色谱方法和应用》一书中有详细的讨论，本节只讨论离子色谱样品前处理的特殊性、常用方法和注意事项。

IC 样品前处理的一个特殊问题是 IC 对常见阴、阳离子的高灵敏度，因此，分析者常会发现用标准溶液可以得到很好的色谱图，而分析实际样品时，常会出现令人不满意的结果，难以进行定性、定量分析，其原因主要来自样品的基体和样品污染。另外，有的组分不可逆地保留在柱上，使柱效降低或完全失效。样品前处理的目的主要是将样品转变成水溶液或水与极性有机溶剂（甲醇、乙腈等）的混合溶液；减少和除去干扰物；减少基体的浓度；调节 pH 值；浓缩和富集待测成分，使之符合 IC 进样的要求，得到准确的结果。

IC 虽是液相色谱（HPLC）的一个分支，但分离机理、检测方法和分析对象与 HPLC 显著不同，很多适合于 HPLC 样品前处理的方法，不能直接用于 IC。

IC 法的灵敏度较高，一般用浓度较低的样品溶液。对未知液体样品，最好先稀释 100 倍后进样，再根据所得结果选择合适的稀释倍数，这样既可以避免色谱柱容量的超载，也可以减少强保留组分对柱子的污染。另一个很重要的步骤就是过滤除去颗粒物。用过滤器（其内可能残留一些离子如 Cl^-、Na^+、CH_3COO^-等）时，必须事先用 5～10 ml 去离子水清洗，然后再用清洗剂进行清洗，待得到满意的空白后再用。清洗过滤器的溶剂不仅应与样品溶液的 pH 值相同，而且也要与样品的溶剂相同。

对于一般澄清的、基体简单的水溶液中的有机酸、无机阴离子和阳离子的分析，只需稀释和过滤（0.45 μm 的滤膜）。除了用去离子水稀释样品外，还可用淋洗液作稀释剂，以减小水负峰的影响（特别是用 CO_3^{2-}/HCO_3^- 作淋洗液时）。若样品中有色素和有机物，可用 PT-C_{18} 预处理柱过滤。工业污水样品，一般含有重金属离子或有机物等，重金属离子可用多种类型的阳离子交换树脂经静态交换或动态离子交换除去，有机物可用活性炭吸附或其他类型的有机吸附剂除去。当遇有悬浮颗粒或微生物、细菌的样品，可以用细菌漏斗或滤纸过滤、紫外光线照射等方法处理。

对饮用水如自来水、矿泉水及其他瓶装水中阴离子的测定，可在氮气流中将样品吹 5 min 以除去其中的臭氧、二氧化氯及二氧化碳，然后再加入 50 μl 5%乙二胺防腐剂保存样品。对碳酸类饮品，一般应将其温热（约 50℃），搅拌除去 CO_2 或超声脱气，冷却至室温，过滤后即可进行 IC 测定。对于有明显悬浮物的样品溶液（如猕猴桃汁）和一些肉眼很难看见悬浮物的水样等，最好离心分离后取上清液分析，或通过滤膜（0.45 μm）除去颗粒物。

对分析过渡金属的样品，盛装样品的容器应为在 10%硝酸中充分浸泡过的聚乙烯塑

料瓶，使用前顺序用稀硝酸和去离子水充分洗涤，取样之后应立即加入稀酸酸化，这样一方面是为了防止金属离子的水解，另一方面可消除金属离子在有机胶质上的吸附，减慢 Fe^{2+}的氧化速度。废水中常含有机配位体，这些配位体会与痕量金属离子络合，若不做前处理，则只有游离的金属离子和中等强度络合的金属离子可被测定。酸化不能消除有机干扰。酸化后的样品通过 0.2 μm 滤膜过滤，于 4℃储存，一周内有效。

对固体样品，若只测定水可溶的离子，经常是直接用去离子水、淋洗液、酸、碱或其他化学试剂直接提取或超声提取。对样品中不易溶于水的有机物（如药物），可用甲醇、乙醇、二氯甲烷或三氯乙酸提取。对土壤，测定可给态（即水可溶部分）时，应根据土壤的性质选择提取液。为了使提取液易于过滤，一般选用浓度较淋洗液大 1～2 个数量级的盐类作提取液。

对难溶样品，样品前处理方法主要包括 3 个方面：样品的消解技术、样品的净化技术和样品制备与样品分离的自动在线联用技术。分析阳离子时，不管是固体样品还是液体样品，实验室常用的三酸（硝酸、氢氟酸、高氯酸）消解法均适用；但碱熔法只能用于过渡金属、重金属和镧系元素的分析，不能用于碱金属的分析。土壤样品和岩石样品，如果不测定其中的阴离子，用通常用的酸溶或碱熔均可。如果要测定样品中的阴离子，则由于三酸是高于色谱灵敏的组分，不能用三酸消解样品，可改为微波消解、热解法分解、氧弹或氧瓶燃烧法等方法消解样品。

样品前处理技术的新陈代谢是客观规律，熔融技术被淘汰有其必然性：熔剂用量大，所用坩埚受到侵蚀，势必引起试样的污染。如果待测的是含量甚低的杂质，则因污染而引入的试剂空白将大大超过待测成分的含量，导致分析成为不可能。何况耗时又多，能耗又大。近年来，人们又成功地将紫外光分解、固相萃取等新技术用于 IC 中复杂样品的前处理，从而进一步扩大了 IC 的应用范围，极大地推动了 IC 技术的发展。

2. 样品消解方法

对于固体或者半固体样品，常用的消解方法有干式灰化法、氧瓶或氧弹燃烧法、湿式消化法、高温水解、快速水蒸气蒸馏、紫外光分解法和微波消解等方法。

干式灰化法主要用于分解有机试样，测定试样中的金属元素、硫及卤素。该法是将试样置于管式炉（或马弗炉）中高温（一般为 600～1 100℃）分解。测定氮、磷、硫及卤素时，可加入适当助溶剂，用水或淋洗液作吸收液。测定金属元素时，可用大气中的氧作为氧化剂，有机物质燃烧后留下无机残余物，可加入少量浓盐酸或热的浓硝酸浸取残余物，然后定量转移到玻璃容器中，再根据 IC 分析工作的要求，进一步制备分析试液。干式灰化法消解样品的时间依据试样的性质和分析的要求不同而不同，一般为 2～4 h。干式灰化法的优点是不加入（或加入少量）试剂，避免了由外部引入的杂质，而且方法简便。其缺点是较费时，而且会因少数元素挥发而造成损失。为了富集待分析物，灰化法往往要对大量样品进行灰化，灰化后，大量干扰即可被除去。用该法消解样品测定阳离子时，无需加入固定剂 NaOH 或 Na_2CO_3，可直接进行灰化、酸提取。

氧瓶燃烧法是将样品包在定量滤纸内，用铂丝网夹牢，放入充满氧气的锥形烧瓶中进行燃烧，在样品燃烧过程中，待测组分从样品基体中以氧化物形式释放出来，并被吸收在置于氧瓶中的吸收液中，即可进入 IC 分析。目前，该法主要用于分析植物、生物、

石油产品、煤、柴油、废弃物和石化产品等样品中 F、Cl、Br、P、S、N 和 Se 等的样品前处理。该处理方法简单，除 H_2O_2 之外，不用其他化学试剂，不会引入对 IC 灵敏的阴离子。当测定试样中的硫、氯及溴时，用 0.6% H_2O_2 作为吸收液；当测定其中的氟时，则以去离子水作为吸收液；测定其中的磷时，情况就复杂些，主要是由于试样中的磷在氧瓶中燃烧后生成的产物复杂，既有 PO_4^{3-}，又有 $P_2O_7^{4-}$、$P_3O_4^{3-}$和四聚磷酸盐，必须用相应的方法将各种形态的磷皆转化为 IC 易于测定的 PO_4^{3-}。

用于有机试样（如含蛋白质的食品、肥料、饲料及生物碱等）的消解方法除干式灰化法、氧瓶或氧弹燃烧法之外，湿式消化法也是广泛使用的方法。如用碱性过硫酸钾溶液消解样品并用 IC 定量测定其中的总氮和总磷。具体方法是：将 35 ml 湖水样品及 7 ml 碱性过硫酸盐溶液置于消解管内，盖好盖子后放入高压釜，在 204 kPa、121℃下加热 30 min，样品冷却后可直接进入 IC 分析，由于消解过程中部分 Cl^-可能被氧化成 ClO_3^-（$3S_2O_8^{2-}+Cl^-+6OH^-\rightarrow 6SO_4^{2-}+ClO_3^-+3H_2O$）而干扰 NO_3^-的测定，选用合适的 IC 色谱柱如 IonPac AS9-HC 柱，即可实现 ClO_3^-与 NO_3^-的很好分离而消除了 ClO_3^-对 NO_3^-测定时的干扰，该法消解的样品也可直接用于总磷的分析。该法简单，排污少，可作为 Kjeldahl 法的替代方法。

CN^-和 S^{2-}与金属离子形成稳定的络合物，若样品中有金属离子存在，则 CN^-和 S^{2-}主要以络合物形式存在。用 IC 法测定的是游离的 CN^-和 S^{2-}，而不是其络合物。若需测定样品中的总 CN^-和 S^{2-}，则需做前处理。常用的方法是，在酸性条件下（如 H_2SO_4）蒸馏，游离氰和络合氰均如下式以氢氰酸气体的形式释放出来，S^{2-}以 H_2S 形式释放出来。

$$CN^-/M(CN)_x^{y-}+H^+\rightarrow M^{2+}+HCN\uparrow$$

$$S^{2-}/M_xS+H^+\rightarrow M^{2+}+H_2S\uparrow$$

将其吸收于碱性溶液（0.1 mol/L NaOH）中，即可进样分析。

$$HCN+OH^-\rightarrow H_2O+CN^-$$

$$H_2S+OH^-\rightarrow H_2O+S^{2-}$$

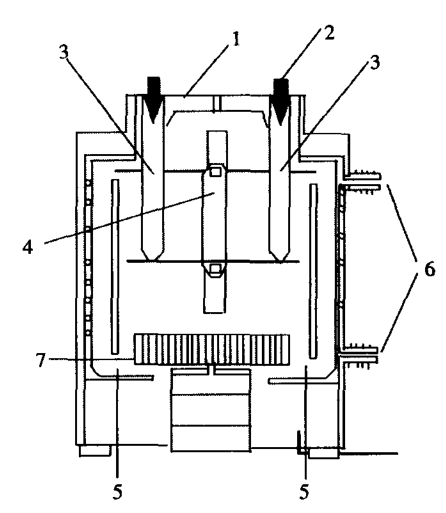
高温水解样品预处理方法是一个较成熟的方法，它具有高温热解与水蒸馏的特点，主要是利用一些元素（如卤素等）的易挥发特性，用高温（如 1 060℃）将其从它们的盐类或其他化合物中以蒸气的形式释放出来，然后将蒸气吸收在适当的吸收液中，从而达到待测组分的分离与富集的目的。热水解的完全程度取决于热解温度、水蒸气温度和流速、待分析样品的化学特性以及所用的催化剂。用该法处理的样品，基体较简单，可直接进样测定。热解法虽然将基体组分与待测的非金属元素分离，但对于基体复杂的样品（如地质样品），测定结果易偏低，如矿石中硫的测定，需加入 5 倍样品量的助熔剂 SiO_2，并增加热解温度至 1 300℃。

氧化紫外光分解法主要用于消解样品中的有机物，从而测定其中的无机离子，当需测定样品中有 Mn^{2+}、I^-、NO_2^-和 SO_3^{2-}等易被氧化的成分时，不宜用该法。尽管该法消解样品的时间相对较长，但由于该法只用极少的试剂，污染少、试剂空白值低、回收率高而引起了 IC 分析家的兴趣。

紫外光分解是基于自由基作用机理，而不是基于紫外光与有机基体间的直接作用。光解作用产生的 HO^-自由基可将有机物降解。单位时间内产生的自由基的数量越多，紫外光解的速度则越快。一般情况下，溶液中的水可提供足够的自由基，但对于有机物含

量较高的样品（如食品），在光解过程中常需加入少量双氧水以加速自由基的形成，从而加速有机物的降解。双氧水的反应产物仅为水和氧气而不干扰 IC 测定。

使用高强度、大辐射通量的高压汞灯可得到波长 200～435 nm 的宽谱带光谱。由 254 nm、313 nm 和 366 nm 波长处的典型汞线的不对称色散而得到的光谱与转换为热辐射的强大辐射能一起作用，加速了样品的消解。紫外光消解能力与紫外光强度、照射时间及样品的温度成正比，必须控制样品消解过程中产生的热，因为热量可造成样品蒸发而导致样品的损失。UV 消解装置一般都带温控系统，以保证样品温度不超过 90～95℃。一般用高压汞灯在 85±5℃的温度下进行光解，时间可根据样品的类型和有机物的量而改变。图 12-12 所示为 UV-紫外光解装置示意图。



1—紫外线防护板；2—黑色 PTFE 塞；3—石英样品瓶；
4—高压紫外灯；5—反射护罩；6—冷却循环系统；7—冷却扇

图 12-12 UV-紫外光解装置示意图

应该引起注意的是，通过石英容器周围的镜面将紫外光辐射反射到样品内以提高紫外光强度。冷却紫外灯的风扇和装有冷却液的管置于镜面的外面，可控制样品单元的温度。还要设置安全锁以避免紫外光解装置对操作人员的辐射。

用紫外光分解、IC 法测定肥皂及洗涤剂中的总磷时，由于所需样品量少，因此必须正确采集样品以保证分析的样品具有代表性。对于没有沉淀及悬浮物的透明液体洗涤剂，不经任何预处理，可直接进样分析。但对于有沉淀或悬浮物的液体样品，应在不断搅拌下，于 40℃时将其中的各种组分匀化。对于块状样品，应于 40℃时用去离子水匀化，然后取 50 mg 样品，加入 0.5 ml 30%双氧水，光解样品 1 h，即可将肥皂及洗涤剂中以各种形式存在的磷（如焦磷酸、多聚磷酸、烷基磷酸）或苯基磷酸及其衍生物（如亚氨基磷酸、磷酸烷基酯）等有机物完全转化为 PO_4^{3-}，稀释定容到 25 ml，即可用 IC 测定。

微波消解法（Microwave－Digestion，MWD）是一种利用微波为能量对样品进行消解的新技术，包括溶解、干燥、灰化、浸取等，该法适于处理大批量样品及萃取极性与热不稳定的化合物。与传统的传导加热方式（如电热板加热，加热方式是从热源“由外

到内”间接加热分解样品）相反，微波消解是对试剂（包括吸收微波的试样）直接进行由微波能到热能的转换加热。

微波消解法以其快速、溶剂用量少、节省能源、易于实现自动化等优点而广为应用。已用于消解废水、淤泥、河床沉积物等环境样品。在消解过程中必须考虑试剂空白及样品中一些耐热组分对分析结果的影响，如有可能，应使用有证参考物质做对照。多种样品中总氮、磷和硫的测定，用微波消解后继而用 IC 分析已成为推荐方法。然而分析阴离子时，应避免三酸的使用，可用双氧水和甲酸为消解液。

3. 样品净化技术

样品溶解后，进入 IC 分析前，常需要净化。净化的方法有简单的滤膜过滤或更进一步的处理，即从复杂基体中选择性地富集痕量待测离子或选择性地去除基体。样品的净化经常占去大部分的分析时间，而且往往决定着最后分析结果的成败。样品净化技术既可以离线，也可以在线进行。常用的样品净化技术为固相萃取法、膜分离法及在线浓缩富集和基体消除技术。

（1）固相萃取法：

固相萃取法（Solid-Phase Extraction，SPE）是近年来色谱中发展最快的样品前处理技术之一，它是在液-液萃取法的基础上改进而成的一种颇受欢迎的预富集及纯化样品的前处理技术，该法已广泛用于 IC 分析中的样品前处理。该方法操作简单、所需样品体积较少、易实现自动化、样品不易被污染，而且既有一次性的已商品化的可满足不同样品测定需要的多种 SPE 填料，也有能够再生和可多次使用的 SPE 柱，从而成为各种色谱分析中最常用的既快速又灵活的一种样品前处理方法。硅胶类 SPE 预处理柱，阴、阳离子交换树脂类 SPE 预处理柱和螯合树脂类 SPE 预处理柱是使用较广泛的 SPE 预处理柱。

硅胶类 SPE 预处理柱一般是将 HPLC 中经常用的硅胶作柱填料，因为很容易在硅胶表面，通过化学反应键合上具有不同离子交换官能基的离子交换剂，使其具有高的选择性。另外硅胶的稳定性好，能处理多种类型的样品，目前已商品化的硅胶填料有 C_{18}、C_8 及 CN 等。测定食品中的无机阴、阳离子时，一般用 C18-SPE 柱净化样品。测定生理体液中的阴、阳离子时，必须除去其中的蛋白质，因为蛋白质不可逆地吸附在 IC 固定相上，极大地降低柱效。在 C_8 硅胶固定相的表面涂敷一层亲水性的聚合物薄膜，该层亲水膜起着半渗透膜（SPS）的作用，它能阻止蛋白质不可逆地吸附在柱填料上，从而消除了蛋白质的影响。

阴、阳离子交换树脂类 SPE 预处理柱的柱填料是中性或具有一定官能基的树脂，聚合物填料由于选择性好、在宽的 pH 范围稳定而得到广泛应用，可非常方便地消除样品基体。为了获得最佳分析结果，在使用树脂类 SPE 柱时应注意以下几点：为了除去 SPE 柱中的残留离子，应该在使用前用合适体积的去离子水或其他溶剂冲洗 SPE 柱。例如，用 OnGuard II RP 柱处理样品前，分别用 5 ml 甲醇、10 ml 去离子水冲洗。当处理低浓度样品（如 1 mg/L～100 g/LCl^-的预处理）时，应将最后的冲洗液注入离子色谱仪，做空白实验。如果空白值太大，表明冲洗不充分，应重新冲洗并测定空白值。为了使 SPE 柱的处理效果最佳、柱床获最有效的利用，应选用适当的流速使样品溶液通过 SPE 柱，当处理

的样品溶液的量小于柱的最大容量时，则上样速度可适当加大。不管是处理样品溶液还是标准溶液，都应将最初的流出液弃去。例如，将样品溶液加入 5 ml 的注射器中，应该将先流出的 3 ml 流出液弃去，再收集其后的 2 ml 流出液，进行 IC 测定。如果去除的物质为有色物质或其他肉眼可观察到的物质（如 AgCl 沉淀），则 SPE 柱一直可使用到有色带扩展至距离 SPE 柱出口 3/4 处。在某些特殊应用的情况下，如果想得到 SPE 柱的绝对最大上样量，则可让样品溶液一直通过该 SPE 柱，并用适当的检测方法进行连续检测，直到观察到柱的穿透为止。

在上述注意事项的基础上，进行 SPE 柱的回收率实验，回收率实验可评价因与基体组分一起保留于 SPE 柱上而造成的分析物的损失量。大多数效果理想的前处理方法，回收率应该接近 100%。回收率可按这样的方法测定：让一分析物的溶液按一定的流速通过 SPE 柱，样品基体被保留在柱上而被除去，而分析物则通过该柱，通过测定分析物的浓度，即可计算回收率。

以亚氨基二乙酸（简称 IDA）螯合树脂为填料的 SPE 柱（如 OnGuard II M 柱和 MetPac CC-1），可用于复杂基体中痕量镧系金属离子及过渡金属离子的离线或在线浓缩与富集和基体消除。树脂的官能团是弱酸（COO^-）和弱碱（NH_4^+）。氢离子与金属离子竞争树脂上的螯合位置，溶液的 pH 值对其螯合能力有很强的影响，其结构和性质如图 12-13 所示。当 pH<2.5 时，螯合树脂完全质子化，螯合柱将不保留过渡金属离子；洗脱液的 pH 值为 5～6 时，相对过渡金属和镧系金属而言，树脂对碱土金属的保留较弱。因此若用 pH 5.5 的乙酸铵缓冲溶液淋洗，碱土金属将被选择性洗脱，而大多数过渡金属和镧系金属则被定量保留在柱上，当 pH<2 时（0.5 mol/L HNO_3），过渡金属和镧系元素将被完全洗脱。

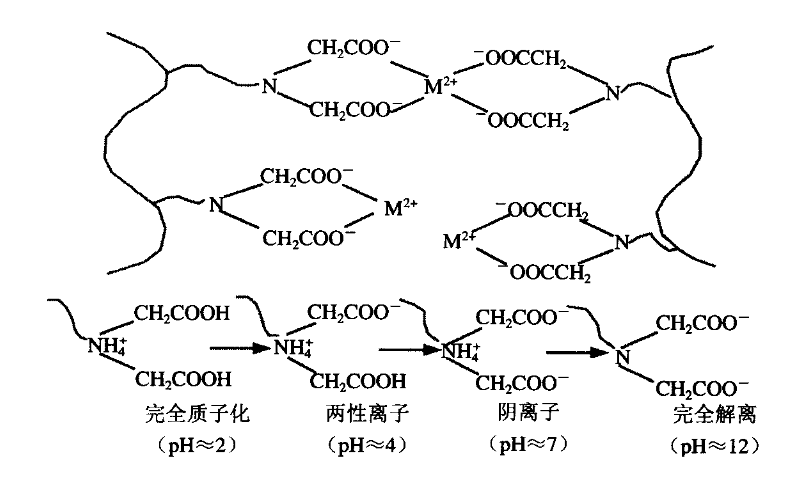


图 12-13　亚氨基二乙酸螯合树脂的结构和性质

用 OnGuard II M 柱离线浓缩并洗脱过渡金属离子的方法是：称适量液体样品，用 1∶1 乙酸铵或 pH>4 的缓冲溶液稀释样品；将储液器和处理柱连接好，并将它们与真空泵连接起来；抽真空使 3～5 ml 乙酸铵通过处理柱；将适量样品加于处理柱上，抽真空使溶液通过，多抽一会儿尽量将残留溶液抽干；取下处理柱，用全塑注射器将 3 ml 0.5 mol 硝酸以反吹的方法注射通过处理柱来洗脱金属离子；如果洗脱时洗脱液的方向与浓缩时

溶液的方向一致，则应使用 9 ml 0.5 mol 硝酸才能洗脱完全。OnGuard ⅡM 柱可以浓缩富集的金属有 Cd、Cu、Co、Fe、Mn、Ni、Ph 和 Zn。Cr（Ⅲ）可以被 OnGuard ⅡM 柱浓缩富集，却很难被洗脱。

实验使用的水、试剂和设备都必须干净，不含金属离子。试剂瓶及其他容器必须在不含金属离子的 0.5～1 mol/L 硝酸溶液中浸泡至少 1 h。样品溶液应该用 0.45 μm 的聚丙烯滤膜过滤。此滤膜可直接附着在 OnGuard ⅡM 柱的顶部，这样过滤和浓缩即可一步完成。当树脂干燥或通过强酸性溶液后会产生沟流，并缩小体积。沟流现象的存在会导致样品溶液的过早穿透。使用大一点的处理柱（如 2.5 ml OnGuard ⅡM），浓缩富集的效果更好，在一定程度上克服过早穿透的不足，在浓缩过程中获得好的精密度。螯合剂（如 EDTA 等）干扰 OnGuard ⅡM 柱对金属离子的浓缩富集，如果样品溶液中存在有机螯合剂，则应先对样品进行消化处理，除去螯合剂之后再用 OnGuard ⅡM 柱处理。

（2）膜技术：

适合 IC 分析中净化样品的膜技术主要包括 3 个过程：渗析法、超滤及电渗析。

在渗析法中，由于浓度梯度的存在，溶质从高浓度端透过膜渗透到低浓度的一端。渗析法可分为两种：被动渗析（是让一定范围的分子透过离子交换膜）和主动渗析（又称为 Donnan 渗析法，是让特定的离子透过离子交换膜）。主动渗析通常用于净化强酸性或强碱性样品。

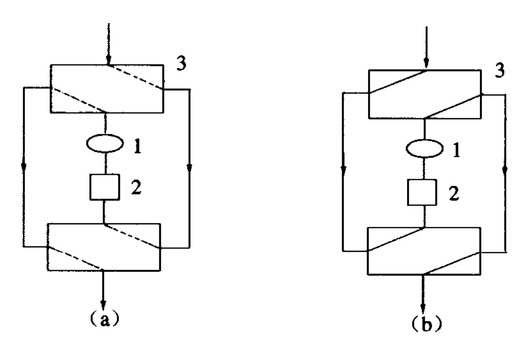
多孔渗析膜绝大多数用于制备生化样品，因为蛋白质分子（Mr 1 000～1 000 000）直径一般在 2～5 nm，而待测的阴、阳离子则较小，因此选择合适的多孔材料，就可除去样品中干扰的大分子。多孔渗析膜的一种特殊情况是微渗析法（Microdialysis），是一种常用的净化复杂样品的方法。该法快速、温和，不会使样品发生降解，因此可与多种分析技术联用，在线进行多组分的分析，特别是当分析环境样品（如富含有机物经絮凝剂、混凝剂处理过的废水等）中的阴、阳离子时，以微渗析法进行样品前处理是较好的选择。

无孔聚合物膜上涂有离子交换官能基，常用于 IC 中的样品前处理，这一技术又称为 Donnan 渗析法。该法可允许样品中的离子，选择性地透过膜而到达样品收集室或往样品中加入一种具有选择性的离子（如 H^+中和样品中的 OH^-）。电渗析法是在电场作用下进行的渗析，可增加 Donnan 渗析处理样品的选择性。分离是基于在电场的作用下，带电离子透过膜到阴极或阳极室，带相反电荷的离子及中性分子则不透过膜或透过很少。因此分离的选择性主要基于电荷的不同。电渗析所用的膜基本上是渗析法经常用的中性纤维膜和离子交换膜。由于电场很强，因此电渗析的膜不必太薄，厚度可达 0.5 mm。该技术能选择性地富集待分析的离子，不用预处理柱，在 20 min 内可获得 10～20 倍的富集效率。与其他方法（如 SPE 法）相比较，可处理大体积的样品以达到高的检测灵敏度。

强酸和强磁性样品一般难以直接进入 IC 分析，主要原因是其会引起色谱柱的超载以及由于 pH 的改变而导致的分离度的改变，尽管经稀释可降低酸、碱浓度，但有些待测痕量组分稀释后会因浓度太低而无法检测。为了解决这一问题，可用电渗析法。

电渗析法主要以离线的方式净化强碱性样品而测定其中常见的无机阴离子，一些已经商品化的电渗析膜对强酸型阴离子的回收率在 80%以上，但对氟的回收率不高，主要

是由于氟离子质子化后形成的氢氟酸可透过膜扩散而离开样品室。Dionex 公司研制的电解微膜抑制器（简称 SRS），以无污染的方式，将高电导的酸或碱的淋洗液转变成低电导的水，因此是一种降低高浓度酸或碱基体的理想样品前处理方法。虽然 SRS 的抑制容量只能中和流速为 2 ml/min，浓度为 200 mol/L 的酸和碱，但将样品多次循环通过抑制器则可完全中和浓酸或浓碱。图 12-14 为循环方式流路图，包括一个双层四通低压阀、抑制器 SRS 和电导池。由四通阀在“ON”和“OFF”位置的改变达到所需的中和程度。“中和器”（暂称）工作时，去离子水将样品从定量管推到中和器。一般的样品量为 5～50 μl。当四通阀在“ON”的位置时（图 12-14a），样品从阀的上部，先后经过 SRS 和电导池到阀的左边。当样品带到达阀的左端底部之前，立即将阀切换到“OFF”位置（b），样品再次先后经过 SRS 和电导池到阀的右上部，在样品到达阀的右端底部之前，将阀切换到“ON”的位置，重复同样的过程。当样品的电导降低到所需值（一般为 20 μS）时，即将样品切换到分离柱流路进行分析。中和器中，电解所产生的 H^+和 OH^-数量决定中和器的容量，随电流的增加而增加。用高电流可减少样品通过中和 SRS 的次数。该方法主要用于浓碱中痕量阴离子和浓酸中痕量阳离子的分析，将浓酸或浓碱的样品基体中和成水。循环处理法克服了抑制器的容量限制。用这种技术处理样品（如 50% NaOH、浓 NH_4OH、48% H_2SO_4、43%H_3PO_4 和 33%甲基磺酸等）之后，经 IC 分析所得到的检出限与去离子水样品直接进样所得到的检出限相同。



（a）四通阀在“ON”的位置　（b）四通阀在“OFF”的位置

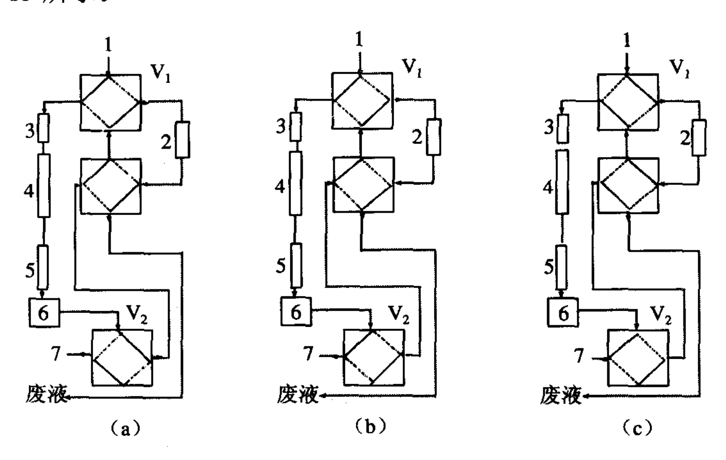
1—电导池；2—抑制器（SRS）；3—四通阀

图 12-14　循环方式流程图

（3）阀切换技术：

离子色谱中的柱切换技术已被广泛应用于样品基体的消除。一种柱切换技术是在选择性不同的色谱柱之间切换，即“核心切换”技术（Heart－Cut Technology）。通过阀切换（Valve Switching），当大量基体离子从第一根柱通过时，将其排入废液；当待测离子通过时，将导入其第二支色谱柱进行分析。由于大部分基体离子被排入废液，待测离子与少量基体离子在第二支色谱柱可获得良好分离。这种核心切换技术存在两个问题，一是柱压，由于在一个系统中同时使用两根色谱柱，使系统压力很高，而且在切换过程中柱压变化很大；另一个问题是当大量基体离子存在时，待测离子的保留时间会发生变化，造成切换时间窗口的确定困难。对于每一个特定的样品，往往需要几个工作日的时间确

定核心切换时间窗而限制了该法的应用。为此，牟世芬等提出了一种简化的核心切换技术。用一支短的富集柱代替传统核心切换技术中的第二支色谱柱，大大降低了系统压力，减少了切换过程中的压力变化。针对第二个问题，通过分析大量基体离子存在下痕量离子的保留行为，提出了针对不同样品采用的不同策略。可直接通过待测离子标准溶液的保留时间确定核心切换时间窗，从而大大简化了该项技术的优化过程。简化核心切换技术的装置如图 12-15 所示。

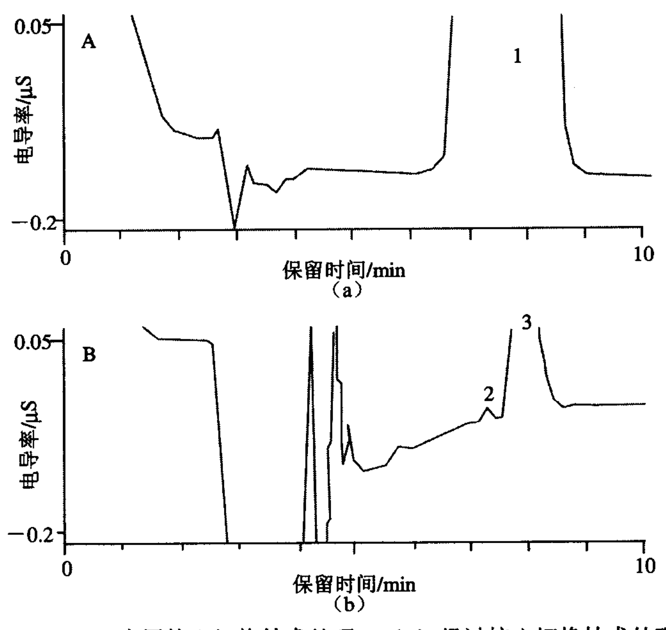


1—淋洗液进；2—富集柱或保护柱；3—保护柱；4—分离柱；5—抑制器；
6—电导池；7—至废液；V_1—双层四通阀；V_2—四通阀

图 12-15　简化的“核心切换”系统流路图

采用强碱（阴离子分析）或强酸（阳离子分析）为淋洗液，其操作包括两个步骤：基体消除和样品分析。在基体消除过程中，当待测组分从分析柱洗脱时，将其引入富集柱，即图 12-15（a）的位置。由于抑制器将淋洗液转换成水，使其失去了淋洗能力，待测组分能够在富集柱上富集。当大量基体离子从分析柱洗脱时，切换阀 V_2 在图 12-15（b）的位置，将 90%以上的基体离子排到废液。当样品中所有干扰组分都从柱上完全洗脱之后，开始样品分析过程，切换阀 V_1 和 V_2 在图 12-15（c）的位置，将富集的待测组分从富集柱上洗脱下来进入分析柱进行分析。

简化的核心切换技术巧妙地发挥了抑制器的功能。在基体消除过程中，抑制器降低了淋洗液的淋洗能力，从而保证了待测组分在富集柱上的富集；而在样品分析过程中，抑制器起到了降低背景电导的作用。核心切换时间窗的确定是该项技术的关键之一。确定时间窗的原则是：在切换时间窗内，应保证待测组分完全进入富集柱，尽量少的基体离子被引入富集柱；同时用于确定时间窗的方法还应简便易行。图 12-16 为该方法在饮用水中溴酸根的测定中的应用，图 12-16（a）表明，在通常色谱条件下，当检测高浓度氯离子（30 mg/L）存在下的低浓度溴酸根（2.5 μg/L）时，氯离子的色谱峰完全覆盖了溴酸根的色谱峰。图 12-16（b）显示，通过使用简化的核心切换技术，大部分氯离子被消除，氯离子与溴酸根离子得到了完全分离。



（a）未用核心切换技术处理；（b）经过核心切换技术处理

分离柱：AG11 和 AS11；进样体积：150 μl；淋洗液：2 mmol/L NaOH；流速：0.8 ml/min；检测器：电导；色谱峰：1—BrO_3^-(2.5 μg/L)+Cl^-(20 mg/L)；2—BrO_3^-(2.5 μg/L)；3—残存 Cl^-(约 0.3 mg/L)

图 12-16　BrO_3^-、Cl^-（浓度比=1∶2 000）混合标准溶液的分离

4．有机溶剂中痕量阴、阳离子的分析

在线基体消除和浓缩富集法可以非常方便地测定与水混溶的有机溶剂（甲醇和乙腈等）中的痕量阴阳离子。方法的基本流路（见图 12-17）共分三步：第一步如图 12-17，样品进入样品定量管（根据样品中待测元素的含量，进样环的体积是可以改变的），为了减少污染，最好用样品泵直接将样品打入样品定量管，而不用注射器。第二步以适量去离子水将样品推入浓缩柱，流路为 H_2O→AG10 捕获柱→样品阀上依次经 2 号孔、1 号孔、4 号孔和 3 号孔→进样阀上依次经 5 号孔、4 号孔、1 号孔→废液，为了消除来自去离子水的杂质，在去离子水进入样品定量管之前串联一捕获柱。该捕获柱是捕获来自去离子水中能在分离柱上被保留的离子，实际上是一支高容量的与分离柱填料性质相同的小柱子。此时，样品离子保留并浓缩在浓缩柱上，而作为基体的有机试剂则与去离子水一同进入废液，并用去离子水充分淋洗浓缩柱以有效地消除基体。第三步，将浓缩柱切换到分析系统，进行分离和检测，流路为：淋洗液→进样阀依次经 2 号孔、1 号孔、4 号孔、3 号孔→分离柱。该方法用于清洗半导体表面的高纯异丙醇中痕量阴离子的分析，对 Cl^-、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}和 NO_3^-的检测限在 0.2～1.0 μg/L 之间。方法的检出限低于半导体工业中对高纯异丙醇杂质含量的要求。该方法所用柱子必须在 100%的有机溶剂中保持稳定。对不溶于水的有机溶剂，需用缓冲溶液（水溶液）将待测离子从样品中萃取出来再进入 IC。对与水不混溶的高纯有机溶剂二（正）戊基甲酮（MAK）、乙酸正丁酯和乙酸乙二醇-乙醚丙烯酸（PAM）中阳离子的分析，先用 0.6 mol/L 乙酸将待测离子从有机溶剂样液中萃

取出来，再如前述 3 个步骤做 IC 分析。

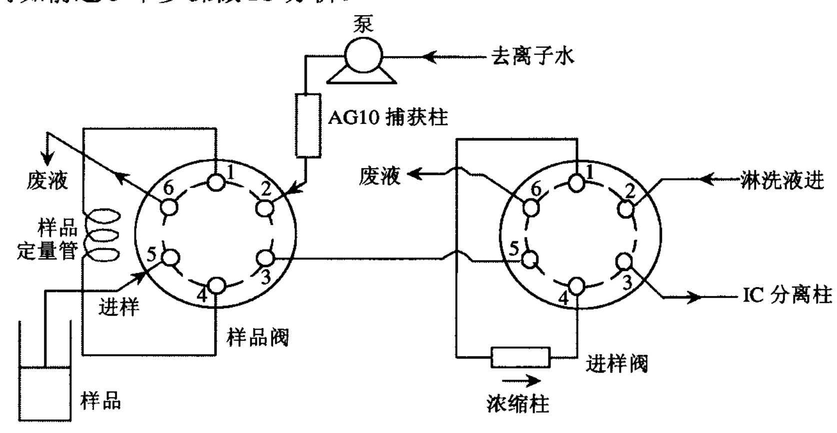


图 12-17　在线浓缩富集和基体消除流程图

若样品的基体为弱酸，用 70%甲醇-水溶液代替图 12-17 中的纯水，即可方便地从浓缩柱中将其基体（弱酸）除去，因为在 70%的甲醇水溶液中，弱酸不离解，以中性分子存在，因此不被浓缩柱（阴离子交换柱）保留，而强酸阴离子则定量保留在浓缩柱上。

12.3.2 常见阴、阳离子的分析

1. 常见阴离子的分析

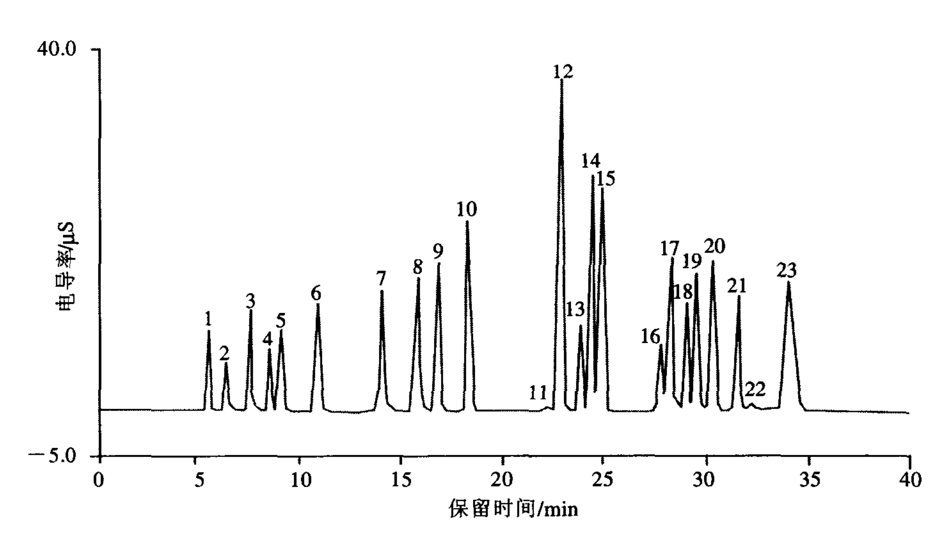
阴离子 NO_2^-、NO_3^-、F^-、Cl^-、PO_4^{3-}和 SO_4^{2-}等是环境中评价水和气的质量以及寻找污染源的常规分析离子，用离子色谱法，以 $Na_2CO_3/NaHCO_3$ 或 NaOH（KOH）作淋洗液，阴离子交换分离，抑制型电导检测，可于一次进样同时分析，浓度范围从微克每升至数百毫克每升。在分析化学中，IC 法已成为分析阴离子的首选方法，广泛用于水、气和固体废弃物等环境样品中阴离子的分析。美国环保局（EPA）和一些发达国家的官方机构将 IC 方法作为分析水和气中阴离子的标准方法，见表 12-3。图 12-18 为环境样品阴离子分析的典型色谱图，从图可见，用 KOH 作淋洗液，梯度淋洗，电导检测，35 min 内，23 种环境中常见的阴离子均得到很好的分离。

表 12-3　国内外离子色谱标准方法（环境中阴离子）

方法编号	方法名称	测定离子	样品基体
GB 13580.5—92①	大气降水中氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐的测定（离子色谱法）	F^-，Cl^-，NO_2^-，NO_3^-，SO_4^{2-}	降水
GB 8538.1①～8538.63—87	饮用天然矿泉水检测方法	F^-，Cl^-，NO_2^-，NO_3^-，SO_4^{2-}，PO_4^{3-}	饮用天然矿泉水
GB/T 11733—89①	居住区大气硫酸盐卫生检验标准方法（离子色谱法）	SO_4^{2-}	大气
GB/T 1373.4—91①	洗涤剂中各种磷酸盐的分离测定（离子交换法）	磷酸盐	洗涤剂

方法编号	方法名称	测定离子	样品基体
GB/T 13173.3—91[①]	洗涤剂中非离子表面活性剂含量的测定（离子交换法）	非离子表面活性剂	洗涤剂
GB/T 9984.3—2004[①]	工业三聚磷酸钠——离子交换色谱法分离测定不同形式的磷酸盐	磷酸盐	工业三聚磷酸钠
DZ/T 0064.51—93[②]	地下水质检验方法——离子色谱法测定氯离子、氟离子、溴离子、硝酸根和硫酸根	Cl^-，F^-，NO_3^-，Br^-，SO_4^{2-}	地下水
300.0[③] 300.1[③]	离子色谱法测定水中的无机阴离子	NO_3^-，NO_2^-，SO_4^{2-}，F^-，Cl^-，ClO_2^-，ClO_3^-，Br^-，BrO_3^-，PO_4^{3-}	饮用水，地表水，工业和生活废水
300.6[③]	化学抑制型离子色谱法测定湿沉降物中的阴离子	NO_3^-，Cl^-，PO_4^{3-}，SO_4^{2-}	雨水，露水，雪水，冰雹，冻雨
317.0[③]	饮用水、消毒副产品（DBP）	ClO_2^-，BrO_3^-，Br^-，ClO_3^-	饮用水，生活用水
321.8[③]	饮用水、消毒副产品（DBP）	BrO_3^-	饮用水，生活用水
326.0[③]	饮用水、消毒副产品（DBP）	BrO_3^-	饮用水
314.0[③]	饮用水、生活用水中高氯酸的测定	ClO_4^-	饮用水，生活用水
314.1[③]	饮用水、生活用水中高氯酸的测定	ClO_4^-	饮用水，生活用水
2008[④]	氯乙酸	氯乙酸	空气样品
6004[④]	二氧化硫	SO_3^{2-}，SO_4^{2-}	空气样品
6005[④]	碘	I^-	空气样品
6011[④]	溴、氯	Br^-，Cl^-	空气样品
7903[④]	无机酸	F^-，Cl^-，NO_3^-，Br^-，PO_4^{3-}，SO_4^{2-}	空气样品
D 4327—91[⑤]	化学抑制型离子色谱法测定水中的阴离子	F^-，Cl^-，NO_2^-，NO_3^-，Br^-，PO_4^{3-}，SO_4^{2-}	饮用水，废水
D 4896—88[⑤]	离子色谱法测定车间空气中的酸雾	SO_4^{2-}	空气样品
D 5085—90[⑤]	化学抑制型离子色谱法测定大气湿沉降中的三种阴离子	Cl^-，NO_3^-，SO_4^{2-}	湿沉积物，雨水，雪水，冻雨
D 2036—9[⑤]	水中氰化物	CN	饮用水，废水
ID—104[⑥]	车间空气中的二氧化硫（起泡器）	SO_4^{2-}	空气样品
ID—108[⑥]	车间空气中的溴	Br^-，BrO_3^-	空气样品
ID—177[⑥]	车间空气中的碘（固体吸附剂）	I^-	空气样品
ID—180[⑥]	车间空气中的磷化氢	PO_4^{3-}	空气样品
ID—182[⑥]	车间空气中的二氧化氮	NO_2^-	空气样品
ID—188[⑥]	车间空气中的氨（固体吸附剂）	NH_4^+	空气样品
ID—190[⑥]	车间空气中的氧化氮	NO_2^-	空气样品
ID—202[⑥]	车间空气中的二氧化氯	ClO_2^-	空气样品
4410[⑦]	离子色谱法测定阴离子	F^-，Cl^-，NO_3^-，Br^-，PO_4^{3-}，SO_4^{2-}	饮用水，地下水，废水，地表水

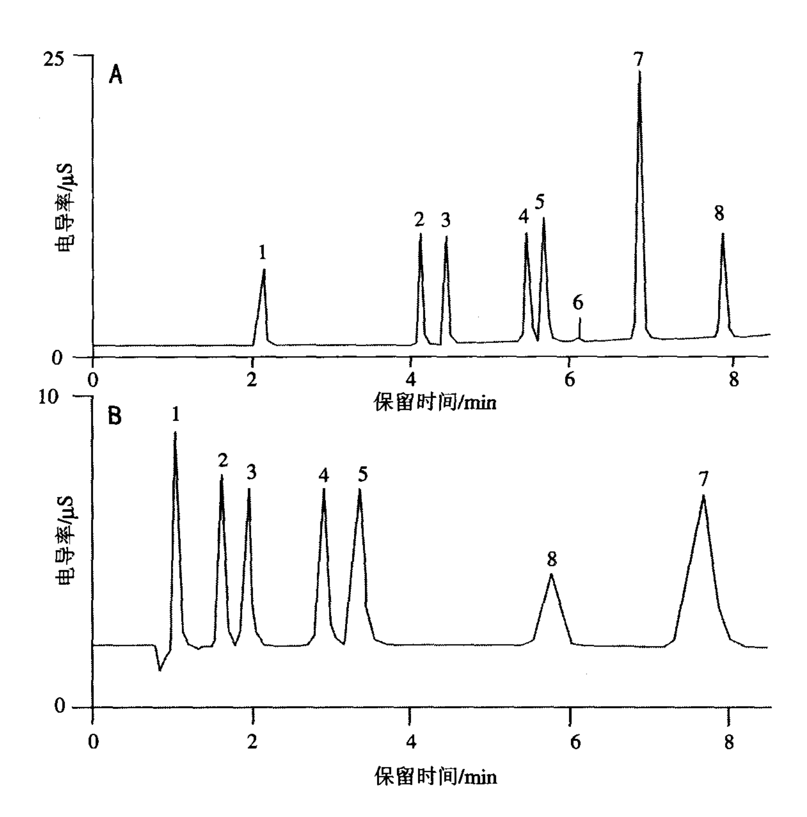
注：①中国国标；②中国行业标准；③美国环保局（EPA）；④美国职业安全与健康国家研究所（NIOSH）；⑤美国材料实验协会（ASTM）；⑥美国职业安全与健康署（OSHA）；⑦美国水和废水标准分析方法（SMEWW）。



分离柱：IonPac® AG19，AS19(mm)；淋洗液：KOH：0～10 min，10 mmol/L；10～30 min，10～50 mmol/L；淋洗液源：EGC Ⅱ KOH cartridge with CR-ATC；流速：1.0 ml/min；温度：30℃；抑制器：ASRS ULTRA Ⅱ，4 mm，自动循环模式，300 mA；进样体积：25 μl；峰值（mg/L）：1—氟化物，2；2—乙酸盐，10；3—甲酸盐，10；4—亚氯酸盐，10；5—溴酸盐，20；6—氯化物，6；7—亚硝酸盐，15；8—氯酸盐，25；9—溴化物，25；10—硝酸盐，25；11—碳酸盐，—；12—硫酸盐，25；13—丙二酸，25；14—硒酸盐，25；15—草酸盐，25；16—碘化物，30；17—硫代硫酸盐，25；18—铬酸盐，25；19—磷酸盐，30；20—砷酸盐，30；21—富马酸，30；22—未知；23—硫氰酸盐，30

图 12-18　环境样品中阴离子的分析

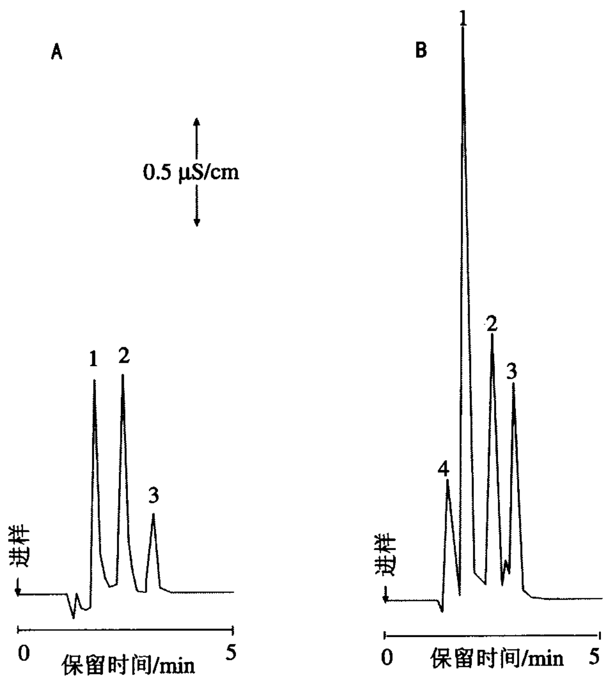
虽然 IC 用于多种环境样品中常见阴离子的分析已是成熟的方法，但对于实际样品的不同基体，尤其是基体较复杂的样品，还存在很多应注意的和待研究的问题。例如对 F^- 或 Cl^-的回收不好，可能是水负峰对 F^-的干扰、碳酸盐对 Cl^-的干扰以及有机酸（甲酸和乙酸）对 F^-和 Cl^-的干扰等，应通过分离柱和淋洗液的选择以及适当的样品前处理来解决。从图 12-19（A）可见，在图 12-19（A）所选的色谱条件下，F^-远离水负峰，F^-和 Cl^-保留时间之差长达约 2 min，CO_3^{2-}的峰远离 Cl^-。而在图 12-19（B）的条件下，μg/L 级 F^-的定量较差。又如城市生活废水中，NO_3^-和 NO_2^-仍回收不好，其原因可能是样品的放置条件和时间，推荐的放置条件是 4℃，可存放 2 d。较高的温度和更长的时间，样品中微生物（或细菌）的消化-脱氮会导致 NO_3^-的回收明显降低。



分离柱：A：IonPac AG17，AS17；B：IonPac AG4A-SC，AS4A-SC；
淋洗液：A：氢氧化物梯度淋洗：1～40 mmol/L；B：1.7 mmol/L $NaHCO_3$/1.8 mmol/L Na_2CO_3；
淋洗液源：A：EG40；流速：2.0 ml/min；进样体积：A：25 μl；B：5 025 μl；
峰值（mg/L）：1—氟化物，2；2—氯化物，3；3—亚硝酸盐，5；
4—溴化物，10；5—硝酸盐，10；6—碳酸盐，—；7—硫酸盐，15；8—磷酸盐，15

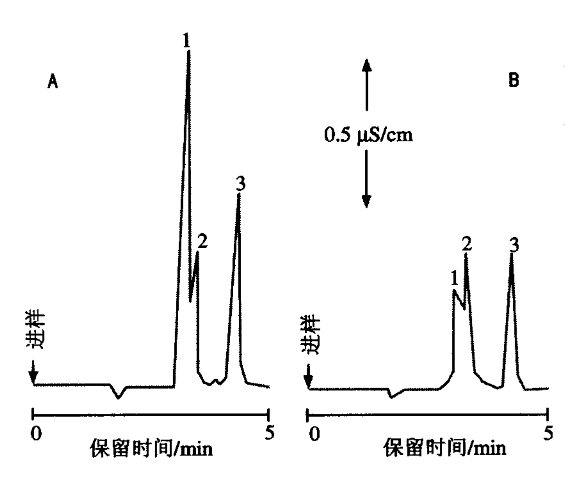
图 12-19　IonPac AS17 和 AS4A 色谱柱选择性的比较

生态体系的酸化是目前工业国家面临的最严重的环境问题之一。降雨、降尘酸度的增加主要是由于氮氧化物和硫氧化物排放的增加，以及来自不同工业过程中 F^-和 Cl^-对大气的污染。已报道的在降雨中发现的常见的酸包括：硫酸、硝酸、盐酸、氢氟酸、甲酸和乙酸，以及丙酸、乳酸、羟基乙酸、丁酸、甲基磺酸、草酸、羟基甲基磺酸和含氮化合物等。研究表明，降雨酸性主要来自 HNO_3、H_2SO_4、HCl、CH_3COOH 和 HCOOH。显然用于上述化合物的首选分析方法是离子色谱。从图 12-20 可见，用 KOH 为淋洗液，梯度淋洗，电导检测，上述 5 种阴离子可于一次进样同时检测。降水样品的基体一般较简单，样品的数量大，可用短柱（离子色谱的保护柱）或较浓的淋洗液缩短洗脱时间，从图 12-20 和图 12-21 可见，对样品中 Cl^-、NO_3^-和 SO_4^{2-}的分离，用较浓的淋洗液（21 mmol/L NaOH），分析一个样品的时间少于 5 min。对甲酸和乙酸的分析，用相同的分离柱，但改用较稀的淋洗液（0.5 mmol/L NaOH）也可在 5 min 内完成一个样品的分析。



分离柱：IonPac AS11；淋洗液：21 mmol/L NaOH；检测器：抑制型电导；
样品：A：标准溶液，Cl^-、NO_3^-和 SO_4^{2-}的浓度分别为 0.5 mg/L、0.5 mg/L 和 1.0 mg/L；
B：降水色谱峰：1—Cl^-；2—NO_3^-；3—SO_4^{2-}；4—F^-+甲酸+乙酸

图 12-20　降水中阴离子的分离



分离柱：IonPac AS11；淋洗液：0.5 mmol/L NaOH；检测器：抑制型电导；
样品：A：标准溶液，F^-、乙酸和甲酸的浓度分别为 0.1 mg/L、0.5 mg/L 和 0.5 mg/L；
B：降水色谱峰：1—F^-；2—乙酸；3—甲酸

图 12-21　降水中有机酸的分离

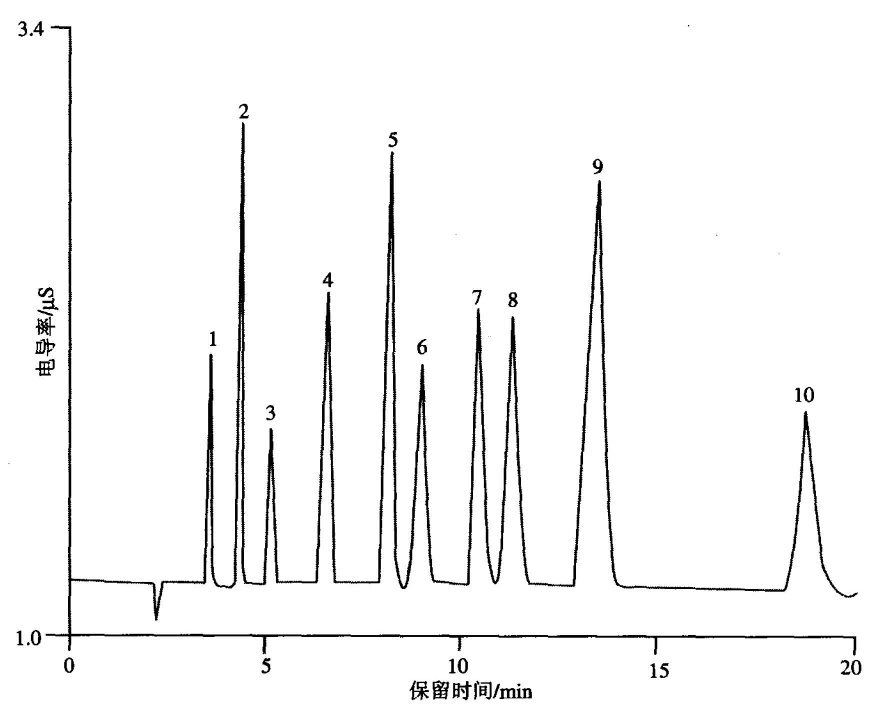
2. 常见阳离子的分析

钠、钾、镁、钙和铵广泛存在于各种水体中，是环境水体常规检测的必测项目。原

子吸收法是应用较广的测定钠、钾、钙和镁的成熟而灵敏的方法，但一种原子化条件只能测一种元素。离子色谱法，用硫酸或甲基磺酸作淋洗液，阳离子交换分离，抑制型电导检测，可于一次进样同时测定碱金属、碱土金属、铵和多种胺，而且灵敏度高于原子吸收法，因此，离子色谱法在环境阳离子分析中得到广泛应用。对铵的分析是 IC 对环境分析的一项重要贡献。

（1）碱金属、碱土金属和铵的同时分析：

对多种环境水样，如饮用水、地面水、冰、雪、雨水、废水和土壤提取液中的碱金属、碱土金属和铵的分析，可非常简单地用阳离子交换分离，硫酸或甲基磺酸作流动相，抑制型电导检测，一次进样，同时分离和检测。图 12-22 为一典型的碱金属、碱土金属和铵分析色谱图，从图可见，用 40 mmol/L 甲基磺酸作淋洗液，等浓度淋洗 20 min 内即可分离和检测环境水样中常规必测的 6 种离子（锂、钠、铵、钾、镁和钙。）



分离柱：IonPac CS15/IonPac CG15；淋洗液：40 mmol/L MSA；流速：1.0 ml/min；温度：65℃；进样体积：25 μl；检测器：电导；抑制器：CSRS-ULTRA，自动循环模式（抑制器在室温，300 mA）；色谱峰（mg/L）：1—锂离子，0.1；2—钠离子，0.4；3—铵离子，0.5；4—钾离子，1.0；5—铷离子，5.0；6—镁离子，0.5；7—铯离子，5.0 ；8—钙离子，1.0；9—锶离子，5.0；10—钡离子，5.0

图 12-22 碱金属、碱土金属和铵的同时分离和检测

采样时应特别注意避免污染，因为上述阳离子是常见离子，它们是离子色谱可灵敏检测的离子。用于装样品的聚乙烯瓶，需用稀盐酸浸洗，再用去离子水洗，并将样品冰冻保存。样品处理方法较简单，水样一般只需过滤和稀释。对固体样品的前处理方法无特殊要求，可用常用的酸消解样品，但不适合用碱处理，因为碱处理会引入阳离子。有些地面水含有腐殖酸，进样前应将其除去。最简单的方法是用固相微萃取分离，如可选择性保留腐殖酸的填充聚乙烯吡咯烷酮树脂（PVP）的小柱或 C_{18} 柱。用 C_{18} 柱作样品前

处理时，应注意样品的 pH 值不可太高，C_{18} 柱适用的 pH 范围是 2～8，有机高聚物树脂可在 pH 0～14 稳定。

（2）复杂样品中痕量铵的分析：

环境样品中无机阳离子和铵的色谱分析的难点之一，是样品的基体离子浓度不同、酸碱性不同、存在干扰情况亦不同的各种样品中痕量离子的测定。环境样品中，通常钠离子的浓度很高，而铵的浓度很低。为了解决上述难点，发展了多种选择性的高效高容量柱。离子色谱分离中，常用的磺酸功能基或弱酸功能基（羧酸和膦酸）阳离子交换固定相对钠和铵有相近的选择性，钠和铵的保留时间靠近。用于实际样品分析时，钠的大峰会淹没铵的小峰。用两支分离柱和阀切换等方法可除去钠对铵的干扰，但仪器和操作均很复杂。

针对上述难点，研制了两种新型的柱填料，一种是将大环配位体作为 IC 柱填料树脂的一种功能基；另一种是高容量的分离柱。将大环配位体引入到离子色谱的固定相或流动相是解决高浓度钠和低浓度铵的环境样品中铵的分析的新途径。冠醚是一种大环配位体，它带有亲水性的内孔穴和疏水性的外表面，金属离子在内孔与配位体键合形成稳定的络合物，这种环型聚醚对阳离子的选择性取决于冠醚的内孔大小和金属离子的离子半径。K^+的离子半径为 1.38Å（见图 12-23）与 18-冠-6-醚（18-crown-6-aether）相同，可与 18-crown-6-aether 形成稳定的络合物，因此，对 K^+的保留很强。IonPacCS15 柱的功能基包括羧基、膦酸基和冠醚。从图 12-24 可见，在 Ionpac CS15 柱上，K^+在二价阳离子 Mg^{2+} 和 Ca^{2+}之后被洗脱。钠和铵之间的分离度明显增加，镁和钙之间有很大的空间。对含有高钠低铵（Na^+：NH_4^+=4 000：1），高钾低铵（10 000：1）和高铵低钠（10 000：1）的样品，用硫酸和乙腈作流动相，可直接进样分析。图 12-25 中，钠与铵浓度之比为 4 000：1，仍能看到清晰的铵色谱峰。由于这种冠醚具有疏水性的外表面，淋洗液中必须含有一定的有机溶剂，如图 12-24 和图 12-25 所示，选用的淋洗液是 5 mmol/L H_2SO_4＋9％乙腈。

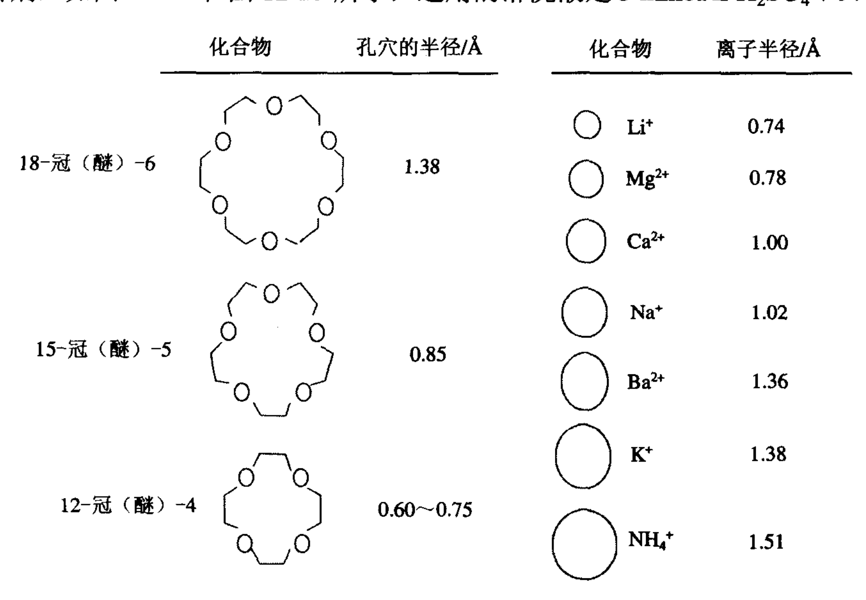
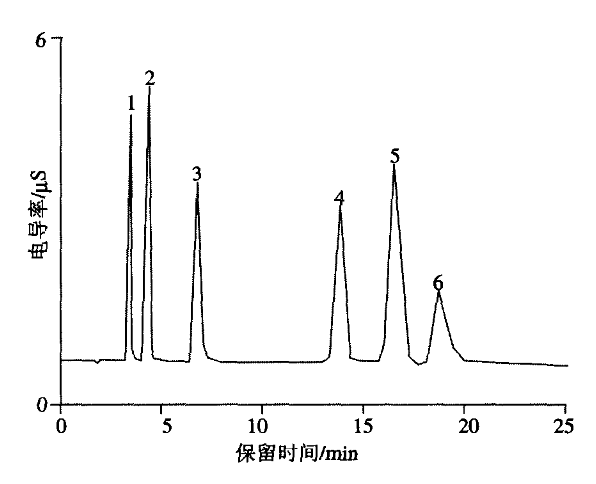
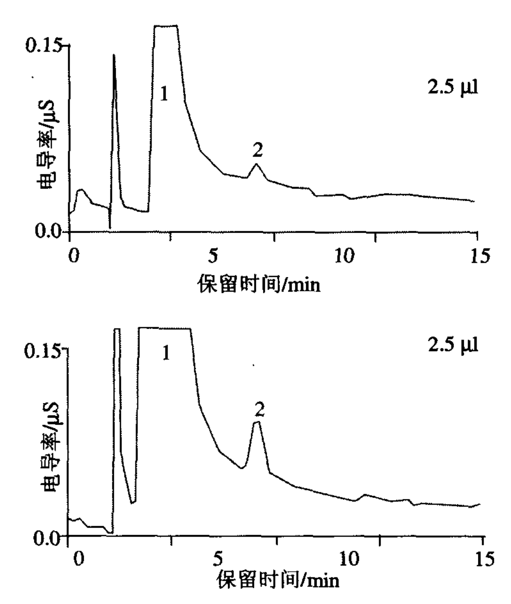


图 12-23　冠醚的结构和孔穴



分离柱：IonPac CG15，CS15；淋洗液：5 mmol/L H_2SO_4+9%乙腈；流速：1.2 ml/min；
温度：40℃；进样体积：25 μl；检测器：抑制电导（抑制器用外加水模式）；
色谱峰（mg/L）：1—Li^+，1；2—Na^+，4；3—NH_4^+，10；4—Mg^{2+}，5 ；5—Ca^{2+}，10；6—K^+，10

图 12-24　在含有冠醚功能基的阳离子交换剂上碱金属、碱土金属和铵的分离

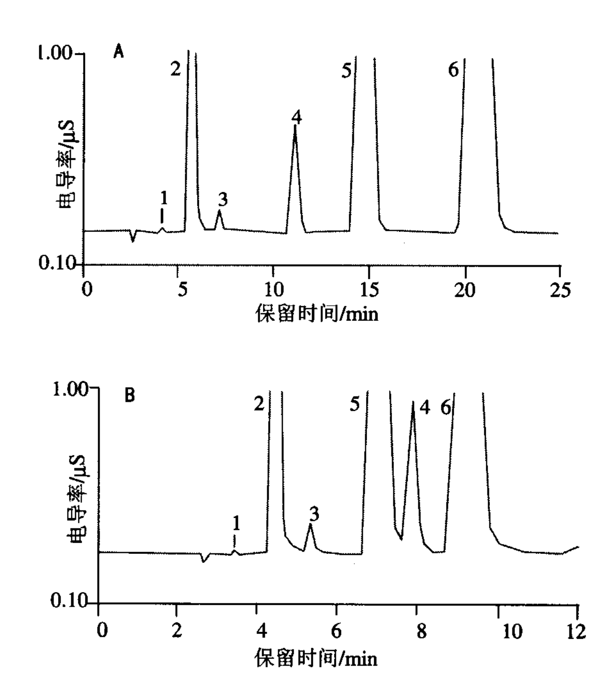


分离柱：IonPac CG15+CS15（2 mm）；淋洗液：5 mmol/L H_2SO_4+9%乙腈；
流速：0.3 ml/min；温度：40℃；进样体积：25 μl；检测器：抑制型电导检测
（抑制器用自动循环再生模式）；色谱峰（mg/L）：1—Na^+，100；2—NH_4^+，0.025

图 12-25　高浓度钠存在下痕量铵的分析

柱容量高达 8 400 μeq 的 IonPac CS16 型亲水性阳离子交换柱（常规阳离子分离柱的柱容量约为 2 000 μeq），由于其离子交换功能基只有羧酸，不含大环化合物，淋洗液中不需加入有机溶剂，使用更方便。从图 12-26 可见，样品中浓度差高达 4 个数量级的 6 种常见阳离子，可于一次进样同时测定，其中钠与铵的浓度分别为 19.73 mg/L 和 0.65 mg/L，

钠的浓度较铵的浓度高 300 倍以上，钠的浓度较锂高 10 000 倍。在图 12-26 的色谱条件下，饮用水中 5 种常规必须检测的阳离子，钠、铵、钾、镁和钙，可于一次进样同时检测。应注意不能以理论柱容量来计算可允许的样品进样量，因为这种阳离子交换剂的离子交换功能基是弱酸（—COOH），而所用淋洗液是甲基磺酸或硫酸，酸性条件下，弱酸基（—COOH）的离解受抑制，因此会减少有效离子交换位置，降低柱容量。



分离柱：IonPac CG16A+CS16A；淋洗液：A：30 mmol/L，甲烷磺酸；

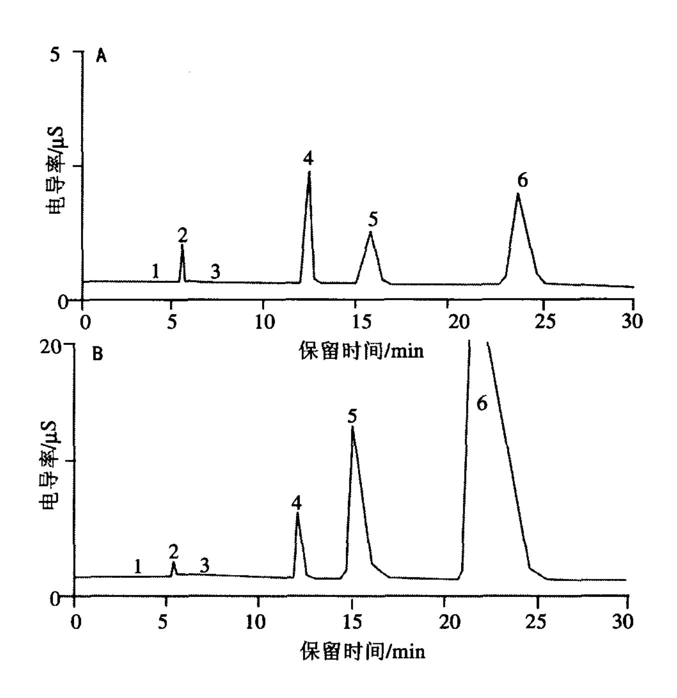
B：48 mmol/L，甲烷磺酸；流速：1.0 ml/min；温度：40℃；进样体积：25 μl；

检测：电导检测（CSRS-ULTRA，抑制器，自动循环再生模式）；色谱峰（mg/L）：

1—Li^+，0.002；2—Na^+，19.730；3—NH_4^+，0.065；4—K^+，0.987；5—Mg^{2+}，7.210；6—Ca^{2+}，18.544

图 12-26　饮用水中 6 种阳离子的同时测定

由于柱容量高，酸性样品可直接进样。这一点对环境样品分析非常方便，为了保护样品中某些目标化合物或分解样品基体，常需加酸到样品中。用高容量分离柱，经酸分解的样品、加酸保护目标分析成分的样品、用酸性溶液提取的土壤提取液，其酸度（H^+）高达 100 mmol/L，仍可直接进样。图 12-27A 和图 12-27B 为相同的土壤样品，A 为水提取液，B 为 26 mmol/L 甲基磺酸提取液。从图可见，酸性提取液对土壤样品中阳离子的提取效率明显高于水提取液，特别是对钙的提取效率，酸性提取液较水提取液高 25 倍以上。图 12-27B 中 Mg^{2+}和 Ca^{2+}的峰形不好，是因为它们的浓度太高，超过方法的线性范围。为了得到准确结果，应稀释后再进样。方法对上述 6 种阳离子的线性范围为 3 个数量级，对 Li^+、K^+、Mg^{2+}和 Ca^{2+}为 0.05～80 mg/L；对 Na^+为 0.1～1 000 mg/L。铵（NH_4^+）在抑制器中形成弱碱，其离解常数的改变导致非线性校正曲线。用二次方程曲线可将铵的校正曲线的浓度扩大到 40 mg/L，对铵的线性范围为 0.05～40 mg/L。



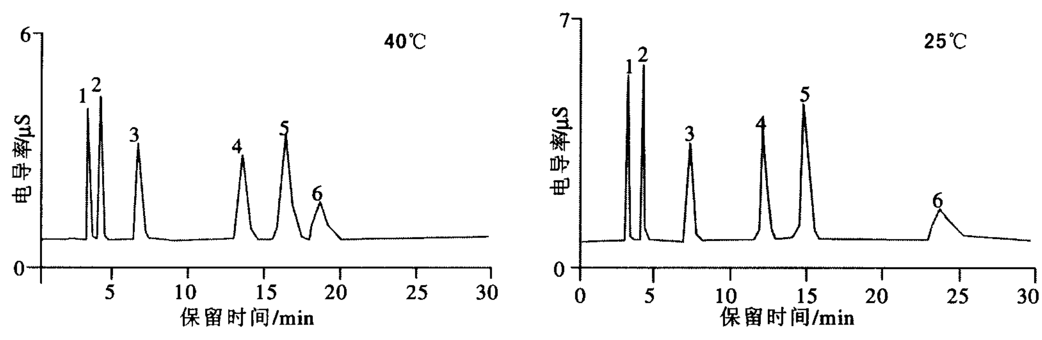
分离柱：IonPac CS16；色谱峰（mg/L）：A（水提取液）：1—Li^+，<0.3；2—Na^+，2.5；3—NH_4^+，0.05；4—K^+，20；5—Mg^{2+}，7.0；6—Ca^{2+}，27；B（甲基磺酸提取液）：1—Li^+，<0.2；2—Na^+，4.5；3—NH_4^+，0.60；4—K^+，50；5—Mg^{2+}，9.3；6—Ca^{2+}，650

图 12-27　土壤提取液中无机阳离子和铵的测定

离子色谱中，温度对离子在分离柱上的保留影响较大，而且对不同离子的影响不同。一般情况下是温度增加，柱效增加。对弱酸型阳离子交换剂，温度较高时，由于树脂上羧酸基的离子化减弱，会导致柱容量降低。另外，淋洗液与溶质形成的络合物的稳定性随温度的升高而降低，从而影响溶质的保留。

对碱金属、碱土金属和铵的分析，常用的淋洗液是甲基磺酸和硫酸。应注意的是，淋洗液不同，温度对碱金属和碱土金属保留行为影响不同。从图 12-28 可见，在 IonPac CS15 柱上，柱温 40℃时，K^+的保留时间明显缩短，而 Ca^{2+}和 Mg^{2+}的保留时间反而比 25℃时长。可能是淋洗液中的硫酸根（SO_4^{2-}）与二价阳离子形成络合物，减少了二价阳离子的有效正电荷。而这种络合物在较高的温度时不稳定，以二价阳离子形式存在，因此保留时间较室温（25℃）时长。值得注意的是，当用甲基磺酸作淋洗液时，温度对二价离子保留行为的影响与用硫酸作淋洗液时不同。用甲基磺酸作淋洗液时温度升高，二价阳离子的保留时间缩短。

在 IonPac CS15 柱上，用硫酸作淋洗液，当温度升高时，铵和钾的峰形和柱效明显改善，而当淋洗液中含有乙腈时，温度的影响则被减弱。



分离柱：IonPac CG15，CS15；淋洗剂：5mmol/L H_2SO_4+9%乙腈；流速：1.2 ml/min；

柱温：（见图）；进样体积：25 μl；检测器：抑制电导（抑制器用外加水模式）；

色谱峰（mg/L）：1—Li^+，1；2—Na^+，4；3—NH_4^+，10；4—Mg^{2+}，5；5—Ca^{2+}，10；6—K^+，10

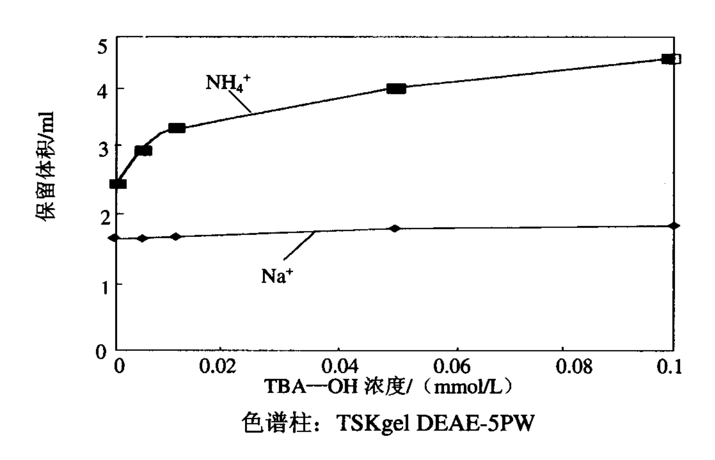
图 12-28　温度对碱金属和碱土金属保留的影响

（3）铵的快速分析：

在弱碱性阴离子交换柱上，用水作淋洗液分离铵（NH_4^+）时，树脂表面的弱碱性阴离子交换功能基（叔胺基团）会部分质子化或离解；与在广的 pH 范围可离子化的强碱性阴离子交换相比，弱碱性溶质离子（如 NH_4^+）容易渗透过弱碱性阴离子交换树脂的表面。因此，可用弱碱性阴离子交换柱作铵的分离。在弱碱性阴离子交换柱上，由于树脂上叔胺功能基正电荷的静电排斥，K^+和 Na^+的保留时间靠近柱子的死体积，Mg^{2+}和 Ca^{2+}的保留时间较 K^+和 Na^+稍长，而弱碱的保留时间则大于上述无机离子，因此可与 K^+、Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}分离。

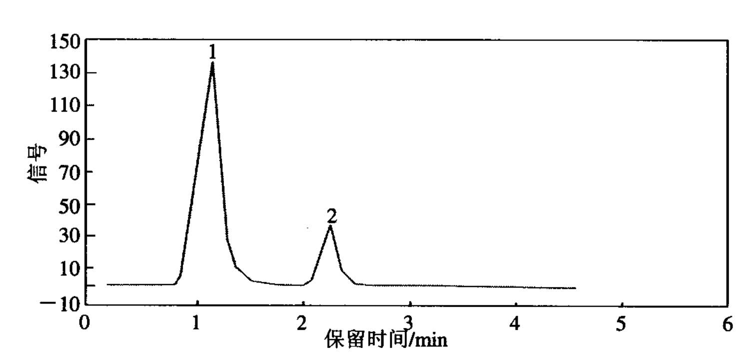
用碱性溶液作淋洗液，由于淋洗液中 OH^-高于浓度的增加，将抑制 NH_4^+的离子化以及弱碱性阴离子交换剂上叔胺基的离子化，因此 NH_4^+在树脂相的渗透作用被加速。研究表明氢氧化四丁基铵（TBA—OH）对 NH_4^+与其他无机阴离子的分离最有效，图 12-29 表明，在聚甲基丙烯酸酯为基质的弱碱性阴离子交换树脂柱（TSKgel DEAE－5PW）上，TBA—OH 浓度对 Na^+和 MH_4^+保留体积的影响。当 TBA—OH 浓度增加时，Na^+的保留时间略有增加，NH_4^+的保留时间明显增加，同时 Na^+和 NH_4^+的峰形均有明显改进。但淋洗液的背景电导随淋洗液中 TBA—OH 浓度的增加而增加。当淋洗液中 TBA—OH 的浓度分别为 0.01 mmol/L、0.05 mmol/L 和 0.1 mmol/L 时，背景电导分别为 4.17 μS 和 38 μS。背景电导的增加将导致灵敏度的降低，因此，在可得到适当保留时间和好的峰形的前提下应选用尽可能低浓度的淋洗液。研究表明 0.5 mmol/L 是较适当的浓度。图 12-30 为在最佳淋洗液条件下，NH_4^+与其他离子的分离。方法对 NH_4^+的检测限为 0.49 mol/L（8.9 μg/L）。由图可见，由于离子排斥，在碱性溶液中以离子型存在的 Li^+、Na^+、K^+、Mg^{2+}和 Ca^{2+}弱碱性阴离子交换柱上不被保留，在柱的排斥体积被洗脱，不干扰铵的分析。

该方法与阳离子交换分离、化学抑制型电导检测相比，优点是不用抑制器，样品中高浓度的 Na^+和 K^+等不干扰 NH_4^+的分离和峰形，而且快速（铵的保留时间为 2.3 min）；缺点是不能同时检测 Na^+、K^+、Mg^{2+}和 Ca^{2+}等阳离子。对于只需要检测 NH_4^+的环境样品，该法是较方便的方法。图 12-31A 和 B 分别为河水和雨水中 NH_4^+的分析，从图可见，虽然河水样品中的 Li^+、Na^+、K^+、Mg^{2+}和 Ca^{2+}的总浓度比雨水大，但并不干扰铵的分离。若样品中上述离子的浓度更大，排斥峰会更大，为了与铵更好的分离，应适当增加 TBA－OH 的浓度。



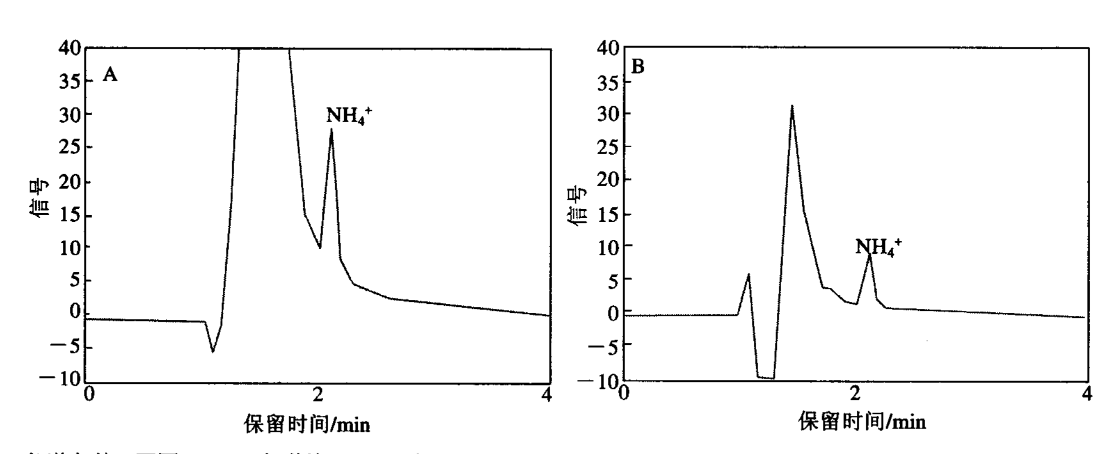
色谱柱：TSKgel DEAE-5PW

图 12-29　氢氧四丁基胺（TBA—OH）浓度对钠和铵保留的影响



分离柱：TSKgel DEAE-5PW；淋洗液：0.05 mmol/L TBA—OH；流速：1.2 ml/min；柱温：40℃；进样体积：100 μl；检测器：电导；色谱峰：1—Li^+,Na^+,K^+,Mg^{2+},Ca^{2+}（各 0.05 mmol/L）；2—NH_4^+（0.1 mmol/L）

图 12-30　铵与碱金属和碱土金属在离子排斥柱上的分离



色谱条件：同图 12-30；色谱峰：A：河水，pH 7.77，NH_4^+(118 μmol/L)；B：雨水，pH 4.58，NH_4^+(44.9 μmol/L)

图 12-31　河水和雨水样品的色谱图

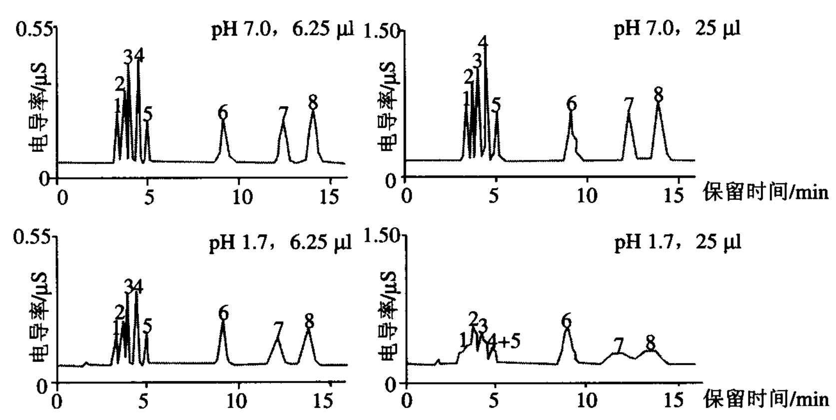
（4）疏水性胺和多胺的分析：

分析多胺的重要性在于其不仅是众多的生物学过程研究的需要，而且与食物质量密

切相关。食品中天然存在的氨基酸可被微生物脱羧基而转变成生物胺；多胺不仅破坏食品的质量，还会导致致癌化合物亚硝胺的产生。

由于多价胺的高电荷，它们与固定相上的阳离子交换功能基有强的阳离子交换作用。从高容量的羧酸型阳离子交换柱上洗脱这种胺需用非常高浓度的酸作淋洗液，而从磺酸型阳离子交换柱上洗脱它们，则需用二价的淋洗离子。疏水性胺（如长碳链胺）与固定相疏水表面有比较强的吸附作用，对它们有效的洗脱需在淋洗液中加入有机溶剂，减弱疏水性溶质与固定相疏水表面的吸附作用。对这种胺的洗脱，中等容量的阳离子交换分离柱是较适合的。适用于多胺和疏水胺分离的柱填料是一种新型的有机离子交换剂，其基质为乙基乙烯基苯联交55%的二乙烯基苯的聚合物，基质的表面是一层无机离子交换功能基的单体，用以减弱基质的疏水性，外层以接枝的方式将阳离子交换功能基联结到基质之上。树脂的这种弱酸功能基的表面对 H^+有非常高的选择性，中等的离子交换容量（约1.45 mmol/柱），只需中等浓度的酸作淋洗液即可洗脱多价离子。无机离子交换功能基的单体涂层可减少疏水溶质与基质之间的相互作用，可用不含有机溶剂的酸作淋洗液洗脱多价和疏水性胺。如钾、钠、铵、镁、钙、组胺和一些生物胺（腐胺、尸胺、精胺、亚精胺）的分离；碱金属、碱土金属、铵和 8 种烷基胺（乙胺、丙基胺、叔-丁基胺、仲-丁基胺、异-丁基胺、正丁胺、1,2-二甲基丙）的分离；碱金属、碱土金属、铵和二胺类化合物（乙胺、二乙胺和三乙胺）的分离；用新型的亲水性弱酸型阳离子交换分离柱（IonPac CS17）可用不含有机溶剂的甲基磷酸为淋洗液，梯度淋洗，于一次进样同时分析。

固定相上弱的羧酸阳离子交换功能基受淋洗液和样品溶液 pH 的影响。因为这种阳离子交换位置对 H^+有强的选择性，样品溶液的 pH 将影响待测阳离子从阳离子交换位置的洗脱。从图 12-32 可见，在阳离子交换容量为 0.36 mmol/柱的 IonPac CS17（25 mm×2 mm ID）柱上，若样品的酸度（H^+浓度）为 20 mmol/L（相当于 pH 1.7），可得到好的色谱分离。而当进样量从 6.25 μl 增加到 25 μl 时，则得不到定量的色谱图。但这种情况不会对分离柱造成永久性的损坏，因为这种柱填料可在 pH 低至 0.3 时稳定。若样品中酸的浓度大于 20 mmol/L 时，应做适当的前处理减少酸的浓度或选用高容量的分离柱。



分离柱：IonPac CS17（250 mm×2 mm I.D）；进样体积：25 或 6.25 μl；流速：0.25 ml/min；温度：30℃；抑制器：Atlas 自动循环模式；淋洗剂：6 mmol/L 甲基磺酸；峰值（μg/L）：1—锂离子，25；2—钠离子，100；3—铵离子，125；4—钾离子，250；5—二甲基胺离子，250；6—三乙基胺离子，1 750；7—镁离子，125；8—钙离子，250

图 12-32 样品溶液 pH 对分离的影响（阳离子交换树脂的功能基为羧酸）

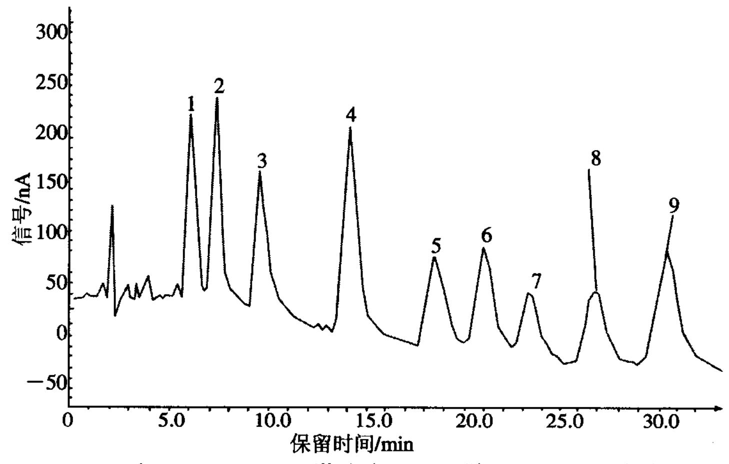
（5）芳香胺类化合物的分析：

芳香胺类化合物具有很强的毒性，是潜在的致癌物。很多工业过程中包括多种芳香胺，如 2,4-甲苯二胺（2,4-toluenediamine）、6-甲苯二胺（TDA）、对二氨基联苯、对-氯苯胺、4,4-二氨基二苯（4,4-DDP）、间-硝基苯胺和 1-奈胺等，这些芳香胺也广泛用于合成染料、化妆品、药物和橡胶的中间体。它们可随工业废水直接进入环境，也可作为农药（除草剂和杀虫剂）的分解产物间接进入环境。由于它们在水中的溶解性好，很容易渗透土壤污染地面水，并进入饮用水。

芳香异氰酸酯主要用于聚氨基甲酸酯、人造橡胶、泡沫塑料和胶水等的生产。二苯基甲烷-4,4-二异氰酸酯（MDI）、2,4-甲苯二异氰酸酯（TDI）是最常用的异氰酸酯单体。这些化合物是有毒的，高浓度的 TDI 会引起哮喘增剧和肺部功能损害。

用于分析环境样品中芳香胺的方法主要是 GC、HPLC、CE 和紫外光谱，上述方法都不能同时测定空气中的 2,6-TDI、2,4-TDI 和 4,4-MDI。但是 TDI 和 MDI 很容易水解成 TDA 和 DDP，可由测定 TDA 和 DDP 的方法来测定上述二异氰酸酯。

离子色谱法，阳离子交换分离，$CH_3CN+H_2SO_4$ 为淋洗液，梯度淋洗，直流安培计检测，可于一次进样同时测定水样中 2,4-TDA、2,6-TDA、苯胺、邻-甲苯胺、对-氨基联苯、对氯苯胺、4,4-DDP、间-硝基苯胺和 1-奈胺。方法也用于由测定 TDI 和 MDI 水解后生成的 TDA 和 DDP，而间接测定 TDI 和 MDI。淋洗液中硫酸的作用是提供淋洗离子 H^+ 和使芳香胺质子化，CH_3CN 用于减少芳香胺与固定相之间的疏水性吸附，减少保留时间。安培检测器的工作电极是玻碳，工作电位为 1.00 V。方法的检出限范围为 2.6～22.6 μg/L。图 12-33 为 9 种芳香胺的色谱图。



分离柱：IonPac CS12 和 IonPac CG12；淋洗液：5%乙腈+35 mmol/L 硫酸→27%腈+35%硫酸，梯度淋洗；流速：0.25 ml/min；检测器：安培检测器，玻碳工作电极（电位 0.80 V）；进样体积：25 μl；色谱峰（1.0 g/ml）：1—2,6-甲基二胺；2—2,4-甲基二胺；3—苯胺；4—甲苯胺；5—对二氨基联苯；6—p-氯苯胺；7—4,4-二氨基二苯；8—m-硝基苯胺；9—1-奈甲酰胺

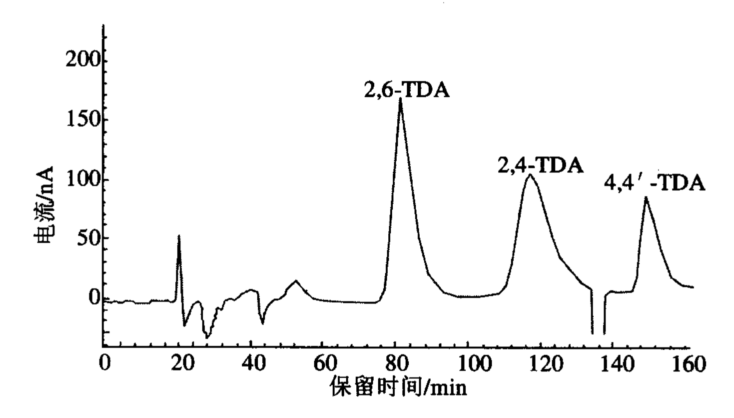
图 12-33　芳香胺标准溶液的分离

在酸性条件下，2,4-TDI、6-TDI 和 4,4-MDI（其结构式见图 12-34）水解成 2,4-TDA、2,6-TDA 和 4,4-DDP。图 12-33 的色谱图表明可间接测定 2,4-TDI、2,6-TDI 和 4,4-MDI。为了改进 2,4-TDA 和 2,6-TDA 的分离和减少分析时间，需对图 12-33 中的色谱条件做一

些改进。如为在较短的时间洗脱 4,4-DDP，应增加淋洗液中乙腈的浓度。图 12-35 为在改进的色谱条件下，2,6-TDA、2,4-TDA 和 4,4-DDP 的分离。方法对上述 3 种化合物的检出限分别为 3.8 μg/L、8.2 μg/L 和 11.2 μg/L。

2,4-TDI　　2,6-TDI　　4,4′-MDI

图 12-34　2,4-TDI，2,6-TDI 和 4,4-MDI 的分子结构



分离柱：IonPac CS12(50×20 mm)；淋洗液梯度：0～8 min：3% CH_3CN+12 mmol/L H_2SO_4；8 min～结束：40% CH_3CN+30 mmol/L H_2SO_4；流速：0.25 ml/min；检测器：安培检测器，玻碳工作电极；色谱峰：2,4－TDA（2 μg/ml）；2,6-TDA（2 μg/ml）；4.4-DDP（6 μg/ml）

图 12-35　2,4-TDI，2,6-TDI 和 4,4-MDI 的分离

12.3.3 饮用水中消毒副产物溴酸盐和典型污染物高氯酸的分析

1．饮用水中消毒副产物溴酸盐的分析

（1）概述：

饮用水消毒副产品（Disinfection By-Products，简称 DBPs）的形成受水处理条件和源水质量的影响，如水体中存在的天然有机物、溴化物、温度和 pH 等。公众用水系统最常用的处理方法是用氯、二氧化氯、氯胺或溴氧消毒。已知饮用水的氯化处理会产生三氯甲烷和另一些危害人类健康的致癌物质。用二氧化氯或氯胺处理会产生 DBP 阴离子，如亚氯酸、氯酸等对人类健康有害的化合物。用溴氧处理时，源水中的溴会转变成溴酸盐（BrO_3^-），其形成过程如下：

$$Br^- \xrightarrow{O_3} OBr^-/HOBr \xrightarrow{OH^-} BrO_3^-$$

$$OBr^-/HOBr \xrightarrow{O_3} BrO^- \xrightarrow{O_3} BrO_2^- \longrightarrow BrO_3$$

对健康影响的研究表明，溴酸盐可能致癌。研究表明，如果人们终身饮用溴酸盐含量为 5.0 μg/L 或 0.5 μg/L 的饮用水，其致癌几率分别为 10^{-4} 和 10^{-5}。因此，对饮用水中 DBP 的研究成为近几年来国际环境化学家研究的热点之一。国内外有关组织都非常关注饮用水中 BrO_3^- 的含量，先后公布了饮用水中 BrO_3^- 的最高容许含量，见表 12-4。我国有关部门非常重视溴酸盐的问题，2005 年先后发布了两项规定，一项是中华人民共和国建设部于 2005 年 2 月 5 日发布的第 311 号公告，关于行业产品标准《城市供水水质标准》CJ/T 206—2005，规定城市供水中溴酸盐的最高容许含量不得超过 10 μg/L，自 2005 年 6 月 1 日起实施；另一项是我国卫生部发布的第 9 号公告，宣布自 2005 年 7 月 1 日起全面禁止使用溴酸钾作为面粉处理剂。自 1941 年以来，溴酸钾一直被用作面粉增筋剂，在面团发酵、醒发和烘焙过程中作为慢性氧化剂影响面团的结构和流变性，显著改善面制品的烘焙效果。直到 1992 年，WHO 发表了溴酸钾的使用安全审查报告，确认溴酸根是一种氧化性致癌物。近 10 年来，一些发达国家先后颁布了禁用溴酸钾作为面粉改良剂的行政性指令。我国《食品添加剂使用卫生标准》GB 2760—1992 规定，品质改良剂溴酸钾可用于面包、饼干，最大容许量为 50 mg/kg，GB 2760—1996 规定则修订为将面粉处理剂中溴酸钾的最大使用量降为 30 mg/kg，并在备注中规定“最终食品中不得检出”。

表 12-4　国内外官方机构规定的饮用水中溴酸盐最高允许浓度

组　织	最高容许浓度/（μg/L）	组　织	最高容许浓度/（μg/L）
世界卫生组织（WHO）	10	美国 US-FDA	10（瓶装水）
欧盟（EU）	10	中国*	10
美国环保局（EPA）	10	日本	10

注：*2005 年 2 月 5 日中华人民共和国建设部公告（第 311 号），发布的行业产品标准《城市供水水质标准》CJ/T 206—2005，自 2005 年 6 月 1 日起实施。

饮用水中溴酸盐分析的主要难点是溴酸盐的浓度低（<10 μg/L）；在阴离子交换分离柱上的保留弱，其保留时间在 Cl^- 之前，靠近 Cl^-，而 Cl^- 的浓度一般在 20～50 mg/L 范围，BrO_3^- 与 Cl^- 浓度比<1∶1 000。满足要求的分析方法的检出限应为最大容许浓度的 1/10。对 BrO_3^- 的最大容许浓度为 10 μg/L，要求方法的检出限小于 1 μg/L。因此，方法的选择性和灵敏度是用于饮用水中溴酸盐分析的关键。

目前用于测定饮用水中溴酸盐的方法，使用最广的是离子色谱法，主要采用 3 种不同的检测方法：抑制型电导检测、柱后衍生光度检测和质谱检测。柱后衍生检测的灵敏度较高，选择性比较好，但衍生装置比较复杂，操作繁琐，衍生条件难以控制，并且有些衍生试剂对人体有害，故限制了其广泛应用。质谱检测具有较高的灵敏度和较好的选择性，但仪器设备和运转费用昂贵，难以普及。因此，对柱后衍生检测和质谱检测，本节只重点讨论目前仍在用的几个标准方法。

（2）IC-ICP-MS（或 IC-MS）联用技术和柱后衍生光度检测法：

柱后衍生光度检测法和 IC-ICP-MS（或 IC-MS）联用技术的选择性和灵敏度都可满足相关规定或标准的选择性和灵敏度要求，如美国 EPA 的标准方法 321.8、317.0 和 326.0。

美国 EPA 的 IC-ICP-MS（或 IC-MS）联用方法 321.8 中，以 Dionex PA100 柱为分离柱，以 5 mmol/L HNO_3＋25 mmol/L NH_4NO_3 为淋洗液。进样量为 580 μl 时，对 BrO_3^- 的

检出限为 0.3 μg/L。方法的色谱条件和主要参数列于表 12-5。与直接电导法和柱后衍生法比较，IC-ICP-MS 的明显优点是灵敏度高和选择性好，但仪器的价格和操作的复杂性，使该方法的使用受到一定的限制。

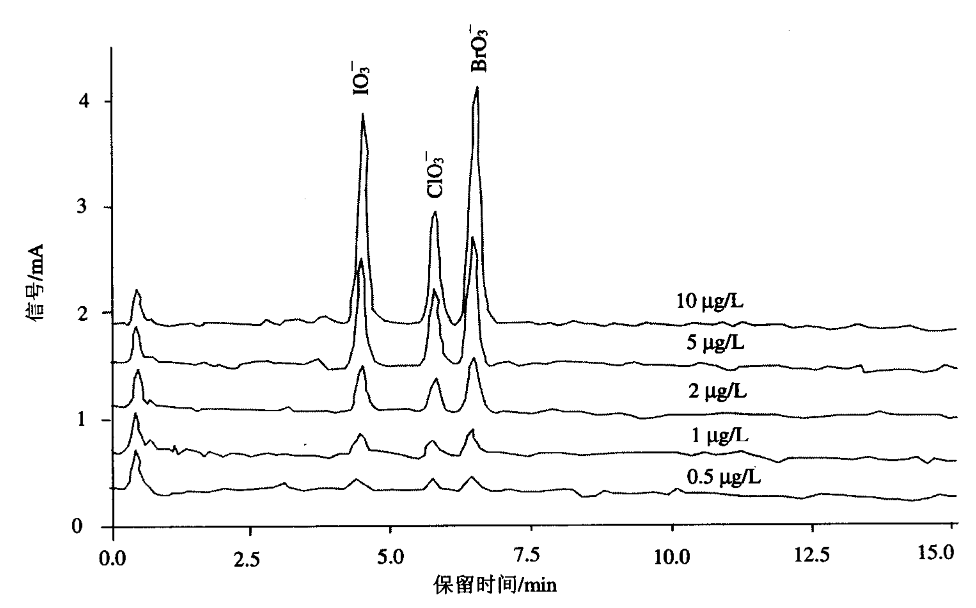
表 12-5 美国 EPA 方法 321.8 的色谱条件

方法参数	说 明	方法参数	说 明
分离柱	Dionex PA-100（分析柱和保护柱）	辅助气	1.2 L/min
淋洗液	5.0 mmol/L HNO_3+25 mmol/L NH_4NO_3	喷雾气	0.957 L/min
淋洗液流速	1ml/min	*m/z*	79 和 8
检测	抑制的淋洗液喷雾到 ICP-MS	分析模式	时间分离或色谱
进样体积	580 μl	Time slice	0.40 s
样品前处理	Dionex 公司在线	喷雾室温度	5℃
定量环	170 μl	灵敏度（100 μg/L BrO_3^-）	35 000 cps/279 aum
冷气	12.0 L/min	背景（淋洗液）	100 cps，279 aum；2 500 cps，281 aum

柱后衍生光度检测法 317.0 是在方法 300.1（直接电导）的基础上发展的，方法 317.0 的色谱分离条件与方法 300.1 相同，只是在电导池之后加入衍生试剂，串联光度检测器。方法的实验条件见表 12-6。进样体积为 100 μl 时，对 BrO_3^-的最低检出浓度为 1.1 μg/L。柱后衍生光度检测法 326.0 中，BrO_3^-经阴离子交换分离柱之后，柱后在酸性条件下与 KI 反应，于波长 352 nm 检测所生成的 I^{3-}离子。进样体积为 100 μl 时，对 BrO_3^-的最低检出浓度为 0.8 μg/L，方法的实验条件见表 12-7。对方法 326.0 的改进是在 1.0 mol/L 的硫酸溶液中，BrO_3^-与 1.5 mol/L KBr 反应，生成 Br_3^-离子，于波长 268 nm 检测。进样体积为 100 μl 时，方法（日本标准方法饮用水中 DBP，2003 年日本官报 166）对 BrO_3^-加最低检出浓度为 0.5 μg/L，该方法的优点是可同时分离和检测碘酸盐、亚氯酸盐和溴酸盐。方法的色谱条件见图 12-36。

表 12-6 美国 EPA 方法 317.0 的色谱条件

方法参数	具体说明
分离柱	IonPac AG9-HC/AS9-HC，4 mm
淋洗液	9.0 mmol/L Na_2CO_3
淋洗液流速	1.3 ml/min
检测	抑制型电导-柱后加入（PCR）-光度检测
进样体积	225 μl
PCR 流速	0.70 ml/min
PCR 试剂配制（注意试剂的纯度）	①加 40 ml 70% HNO_3 和 2.5g KBr 于 300 ml 纯水中； ②溶 250 mg 联茴香胺二盐酸（o-dianisinedihydrochloride）于 100 ml 甲醇中； ③混合①与②定容至 500 ml
柱后反应管	500 μl
柱后反应温度	60℃
吸光检测池	10 mm 光程
吸光灯	钨
检测波长	450 nm



色谱柱：IonPac AG9-HC，AS9-HC；淋洗液：9.0 mmol/L Na_2CO_3；流速：1.0 ml/min；柱后衍生试剂：1）1.5 mol/L KBr，1.0 mol/L H_2SO_4，0.4 ml/min；2）1.2 mmol/L $NaNO_2$，0.2 ml/min；反应管：0.5 mm×2 m（40℃）；进样体积：100 μl；检测器：UV/Vis，268 nm

图 12-36　0. 5～10 μg/L 溴酸盐、亚氯酸盐和碘酸盐的同时测定

表 12-7　美国 EPA 方法 326.0 的色谱条件

方法参数	具体说明
分离柱	IonPac AG9-HC/AS9-HC，4 mm，ID
淋洗液	9.0 mmol/L Na_2CO_3
流速	1.3 ml/min
电导抑制器	Anion Atlas Suppressor
PCR 抑制器	AMMS-III
柱后试剂	①0.26 mol/L KI；0.43 mol/L $Mo(NH_4)_2 \cdot 7H_2O$ ②0.15 mol/L H_2SO_4
柱后试剂流速	0.4 ml/min
柱后试剂反应管	knitted，potted for heater，500 μl（内部体积）
柱后反应温度	80℃
检测器	电导，UV/Vis（352nm），池长 10 mm
进样体积	225μl

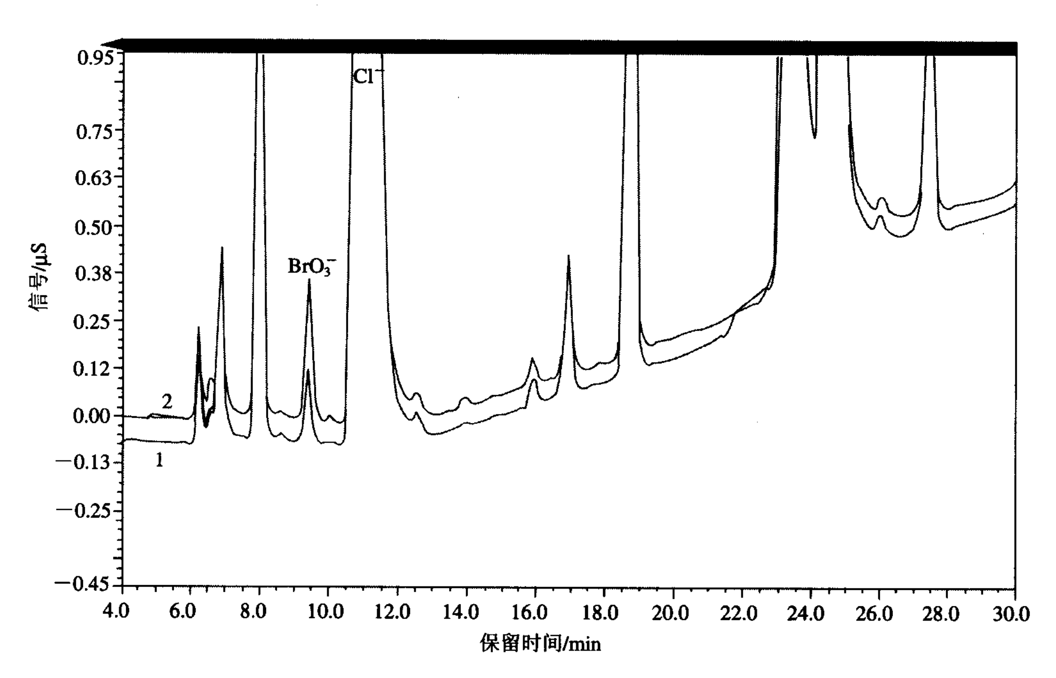
（3）直接电导检测法：

美国 EPA 方法 300.0B（1993）用 IonPac AS9-SC 分离柱，$Na_2CO_3/NaHCO_3$ 为淋洗液，抑制型电导检测方法对 BrO_3^-的检出限只有 20 μg/L，显然不能符合各种规定的需要。用弱的硼酸盐淋洗液代替 CO_3^{2-}/HCO_3^-淋洗液，改善了 BrO_3^-与 Cl^-的分离，并将检出限从 20 μg/L 降到 5 μg/L。虽然预浓缩方法可将检出限降至低于 1 μg/L，不仅样品前处理的时间很长，而且还存在饮用水中高浓度基体离子干扰等问题。1997 年美国 EPA 公布的方法

300.1，用高容量柱 IonPac AS9-HC，碳酸盐为淋洗液，大体积进样，方法对 BrO_3^-的检出限为 1.4 μg/L。直接电导检测饮用水中 BrO_3^-有两个主要难点，其一是 Cl^-、CO_3^{2-}和 SO_4^{2-}的干扰；其二是检测灵密度不高。为了解决这两个难点，开展了大量的研究工作。

Joyce 采用 Dionex On Guard-Ag 型前处理柱去除可能产生干扰的氯离子，改善了对 BrO_3^-测定的准确性。为了防止滤漏的银离子污染色谱柱，在进样阀和浓缩柱前加上一支装有螯合树脂的短柱（MetPac CC-1）用来吸附滤漏的银离子。然后采用浓缩柱对样品进行预浓缩，其进样体积可达 5 ml，对 BrO_3^-的检测限为 1μg/L。用 Ag 型前处理柱可去除 Cl^-的干扰，但大体积进样或浓缩时，样品中高浓度的 SO_4^{2-}会起到淋洗离子的作用，干扰对样品的测定。因此，推荐用 On Guard-Ba 型前处理柱来去除 SO_4^{2-}。

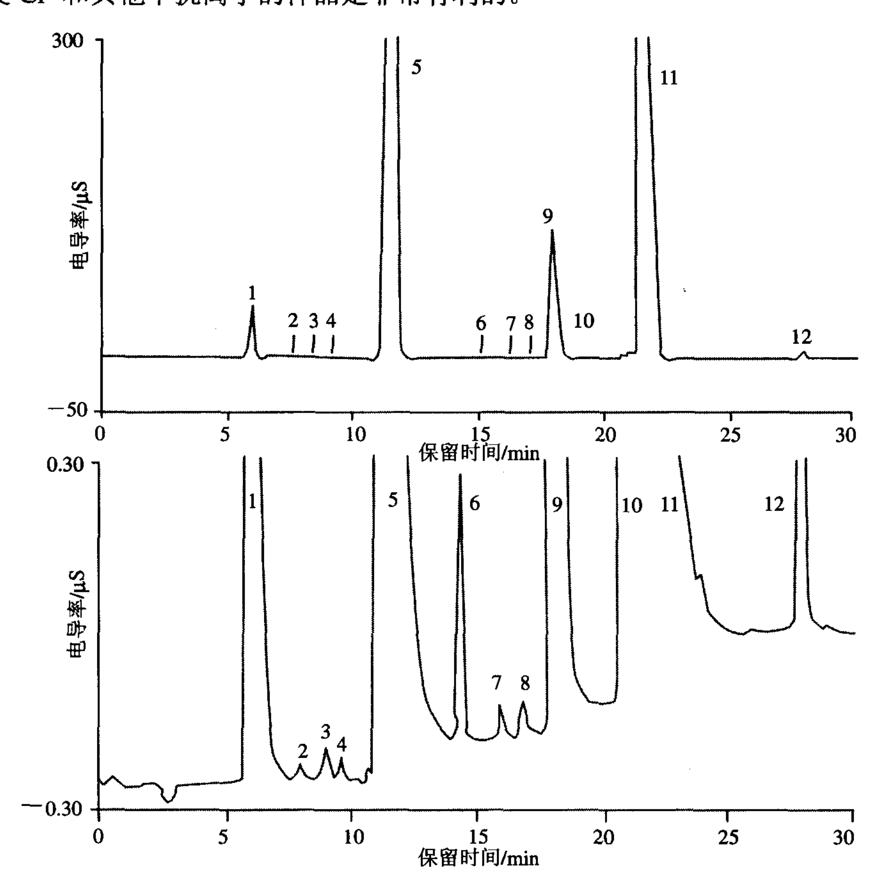
我们建立了一个无需样品前处理、大体积进样，直接电导检测饮用水中痕量溴酸盐的离子色谱新方法。方法选用容量高、亲水性强的 Dionex IonPac AS19 阴离子交换柱为分离柱，EG40 淋洗液在线发生器在线产生高纯度的 KOH 淋洗液，等浓度泵作梯度淋洗。这样体积 1 ml 时，对溴酸盐的检出限为 0.2 μg/L。方法在 1～100 μg/L 范围内具有良好的线性（r=0.999 6）。将该方法用于北京市自来水和市售瓶装水样品中痕量溴酸盐的检测，实际样品的加标回收率在 90%～106%之间，1 μg/L 溴酸盐连续进样 10 次，相对标准偏差（*RSD*）为 5.7%。方法用于全国 11 个大城市的自来水样和数十种瓶装饮用水的分析，结果表明，一些水源为矿泉水的瓶装饮用水的 DBP 含量严重超标。图 12-37 为一瓶装矿泉水样中 BrO_3^-的分析，从图可清楚看到 BrO_3^-的色谱峰。测得瓶装矿泉饮用水中 BrO_3^-的浓度为 16.6 μg/L（图 12-37 中曲线 1）；标准加入 15.0 μg/L 之后，测得值为 32.2 μg/L，回收率为 102%。



1—瓶装矿泉水，BrO_3^-（16.65 μg/L）；2—标准加入 15 μg/L，测得 BrO_3^-为 32.24 μg/L

图 12-37　瓶装矿泉饮用水中 BrO_3^-的分析

最近 Borba 等人对美国 EPA 方法 300.1B 做了改进，他们用对 OH^-选择性的新型阳离子交换分离柱 IonPac AS19，EG40 淋洗液在线发生器在线产生高纯度的 KOH 淋洗液，梯度淋洗，大体积（250 μl）进样，抑制型电导检测。方法在 1～40 μg/L 范围的线性相关系数＞0.999。可同时检测水样中的亚氯酸根、氯酸根、溴酸根和溴离子（见图 12-38），对这些离子的检出限分别为 0.23、0.32、0.34 和 0.54μg/L。较美国 EPA 方法 300.1B 的灵敏度提高了 50%～75%。与美国 EPA 方法 300.1B 相比，OH^-淋洗液的抑制产物是水，背景电导低（＜2 μS），而 9 mmol/L Na_2CO_3的背景电导为 22 μS；噪声小，因此可得到的检测限较用 CO_3^{2-}/HCO_3^-淋洗液时低。AS19 柱的柱容量也大于 AS9-HC（240 μeq/柱与 190 μeq/柱），改善了 BrO_3^-与 Cl^-之间的分离（AS19 Rs＝4.6，AS9-HC Rs＝3.4），对含高浓度 Cl^-和其他干扰离子的样品是非常有利的。



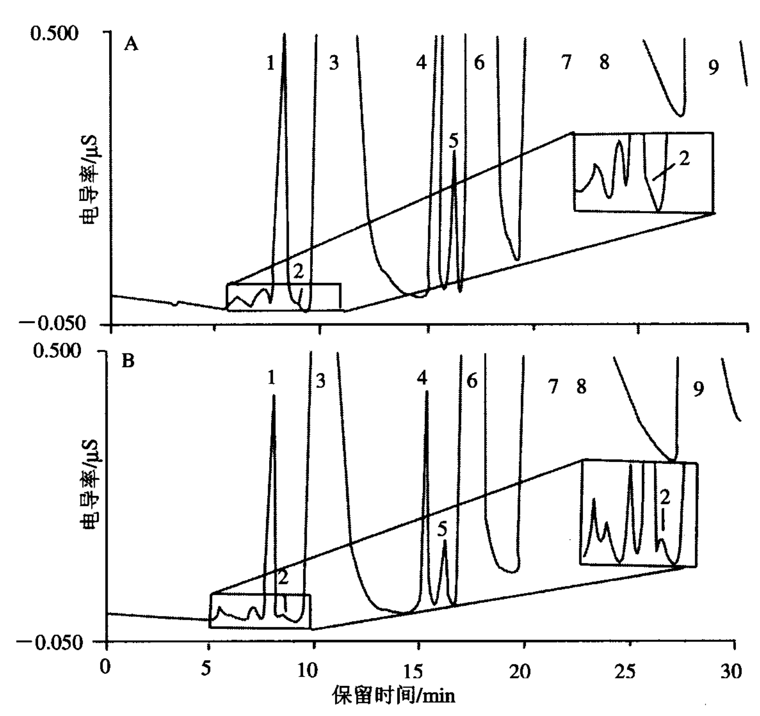
分离柱：IonPac® AG19，AS19，4×250 mm；淋洗液：KOH：0～10 min，10 mmol/L；10～25 min，10～45 mmol/L；淋洗液源：EGC Ⅱ KOH cartridge with CR-ATC；流速：1.0 ml/min；温度：30℃；抑制器：ASRS ULTRA Ⅱ，4 mm；检测器：抑制型电导；进样体积：500 μl；峰值（mg/L）：1—氟化物，1；2—甲酸盐，—；3—亚氯酸盐，0.005；4—溴酸盐，0.005；5—氯化物，50；6—亚硝酸盐，0.005；7—氯酸盐，0.005；8—溴化物，0.005；9—硝酸盐，10；10—碳酸盐，25；11—硫酸盐，50；12—磷酸盐，0.2

图 12-38 饮用水中痕量溴酸盐的分析

增大进样量可以提高检测灵密度，但应考虑柱容量。用 Cl^-、SO_4^{2-}和 CO_3^{2-}各为

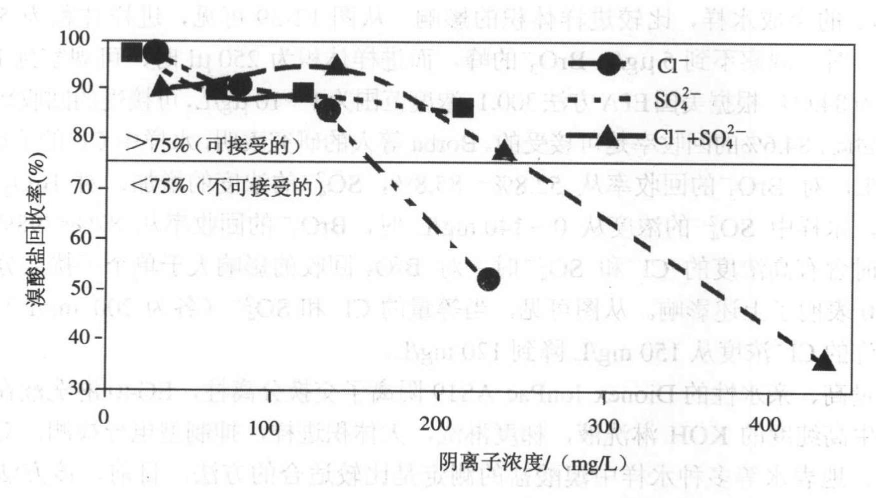
100 mg/L 的合成水样，比较进样体积的影响。从图 12-39 可见，进样体积为 500 μl（图 12-39A）时，观察不到 5 μg/L BrO_3^-的峰，而进样体积为 250 μl 时，可观察到 BrO_3^-峰，回收率为 84.6%。根据美国EPA方法300.1，浓度范围为1～10 μg/L，可接受的回收率是75%～125%。因此，84.6%的回收率是可接受的。Borba 等人的研究表明，水样中 Cl^-的浓度从 130～230 mg/L，对 BrO_3^-的回收率从 52.8%～85.8%，SO_4^{2-}的浓度的增加，对 BrO_3^-回收的影响较小，水样中 SO_4^{2-}的浓度从 0～140 mg/L 时，BrO_3^-的回收率从 87%～98%。但当水样中同时含有高浓度的 Cl^-和 SO_4^{2-}时，对 BrO_3^-回收的影响大于单个干扰成分的影响。图 12-40 表明了上述影响。从图可见，当等量的 Cl^-和 SO_4^{2-}（各为 200 mg/L）同时存在时，允许的 Cl^-浓度从 150 mg/L 降到 120 mg/L。

容量高、亲水性的 Dionex IonPac AS19 阴离子交换分离柱，EG40 淋洗液在线发生器在线产生高纯度的 KOH 淋洗液，梯度淋洗，大体积进样，抑制型电导检测，对饮用水、瓶装水、地表水等多种水样中溴酸盐的测定是比较适合的方法。目前，该方法已被我国疾病预防控制系统选作饮用水中溴酸盐分析的首选方法。



样品：合成的高浓度离子水样（Cl^-、SO_4^{2-}和 CO_3^{2-}各为 100 mg/L）；分离柱：IonPac AS19；柱温：30℃；淋洗液：KOH 梯度（淋洗液在线发生，ICS2000）；流速：1 ml/min；检测器：抑制型电导；进样体积：A：500 μl；B：250 μl；色谱峰（mg/L）：1—ClO_2^-（0.1）；2—BrO_3^-（0.005）；3—Cl^-（100）；4—ClO_3^-（0.1）；5—Br^-（0.025）；6—NO_3^-（10）；7—CO_3^{2-}（100）；8—SO_4^{2-}（100）；9—PO_4^{3-}（10）

图 12-39　进样体积比较



样品：合成的高浓度离子水样（Cl^-、SO_4^{2-}和 CO_3^{2-}各为 100 mg/L）；分离柱：IonPac AS19；柱温：30℃；淋洗液：KOH 梯度（淋洗液在线发生，ICS2000）；流速：1 ml/min；检测器：抑制型电导；进样体积：250 μl

图 12-40　Cl^-和 SO_4^{2-}对 5 μg/L BrO_3^-回收的影响

2. 高氯酸的分析

（1）概述：

高氯酸盐是新兴的持久性污染物质，其特点是扩散速度快、稳定性高、难降解，其环境污染问题已引起了人们的高度关注，其研究也已成为近年环境科学和分析化学的热点，但我国关于高氯酸盐污染的研究基本没有开展。

多年来，高氯酸盐被广泛地应用于火箭推进剂、烟火制造、军火工业、汽车气袋、高速公路安全闪光板等领域，也作为添加剂较多的被应用于润滑油、织物固定剂、电镀液、皮革鞣剂、橡胶制品、染料涂料、冶炼铝和镁电池等产品的生产中。最近 Dasgupta 等人通过大气模拟实验证明，存在于氯化钠气溶胶中的氯离子可以在放电的条件下与高浓度的臭氧反应生成高氯酸盐，同时他们还在雨水和雪样中检测到了高氯酸盐，这说明在某些环境条件下大气中有可能产生一定数量的高氯酸盐。高氯酸盐的环境污染问题其实早就存在，只是一直未引起人们的注意罢了。产生这种情况的原因是以前分析测定环境介质中高氯酸盐的方法灵敏度低，不能有效地测定环境样品中的微量高氯酸盐，这种情况一直到 20 世纪 90 年代末才有了改变，以美国 Dionex 公司等为代表的分析仪器生产商相继研究开发出了针对高氯酸盐的高效色谱分析柱和检测方法。此后，一些研究者提出了一些分析环境样品中高氨酸盐的有效方法，并应用这些方法对环境中高氯酸盐的污染状况进行了初步研究。

高氯酸的污染之所以会引起人们较大的关注，原因有以下几点：首先是较低浓度的高氯酸盐就可以干扰人体甲状腺的正常功能，这主要是因为高氯酸根的电荷和离子半径与碘离子非常接近，它可以与碘离子竞争而进入人体的甲状腺，从而阻碍碘的吸收，造成甲状腺激素 T_3 和 T_4 合成量的减少，最终影响人体的发育，尤其是大脑组织的发育，目

前人们最为关注的是高氯酸盐暴露对于胚胎、孕妇、哺乳期妇女和少年儿童发育的影响。高氯酸盐的污染引起人们较大关注的第二个原因是高氯酸根在水中的溶解度很大，且在大多数土壤和矿物质上的吸附很弱。这种吸附往往弱到可以忽略的程度，因此高氯酸盐一旦进入环境介质即会随着地下水和地表水快速扩散，从而造成污染的扩大化。另外低浓度的高氯酸离子具有超出人们预期的极高的稳定性，常见的强还原剂很难将其还原，除了厌氧条件的特殊的微生物，一般的微生物、植物、动物等也很难将其还原降解。高氯酸根离子在一般环境条件下可以在环境中长期稳定存在，其降解过程往往要用几十年甚至更长，因此，高氯酸根离子是一种持久性污染物质。

鉴于以上原因，高氯酸盐的污染问题已经引起了人们的高度关注。目前，对高氯酸污染研究最多和最深入的国家是美国，美国已经对其境内高氯酸盐的污染状况、污染源、迁移转化等进行了初步的调查研究，对高氯酸盐的分析方法和修复技术也已经进行了较多的研究，因此高氯酸盐环境相关问题的研究已经成为环境科学研究的热点。在美国已经形成了一个高氯酸盐污染研究的热潮，相对于美国而言，世界其他国家关于高氯酸盐污染的研究相对较少，我国的情况也基本如此，牟世芬等人开展的研究工作表明，在我国北京的少数自来水厂，也可检测出较低浓度的高氯酸根。但关于我国高氯酸盐的整体污染状况的研究则基本上没有开展。

（2）高氯酸盐的分析：

高氯酸盐的分析方法主要是离子色谱法。高氯酸根（ClO_4^-）是比较疏水和易极化的阴离子，与常见阴离子相比，常规用的阴离子交换色谱柱上保留非常强，峰形也不好。为了减弱高氯酸与固定相之间的疏水性吸附，应选用亲水的色谱分离柱和较浓的淋洗液。

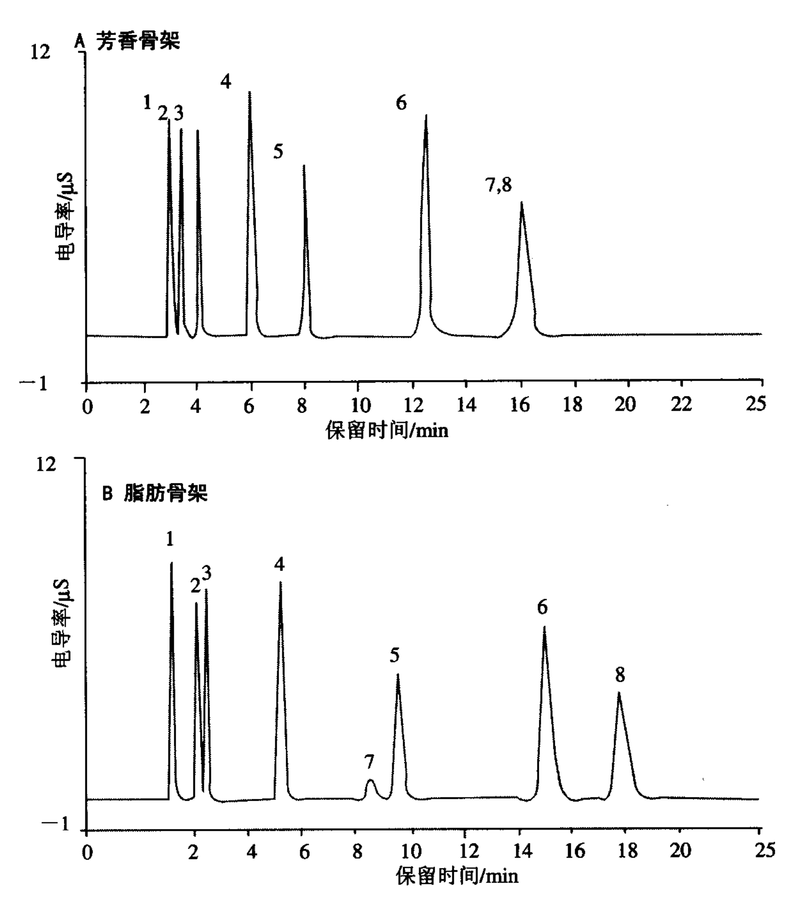
近几年高氯酸盐研究的热潮大约起源于 1997 年，那时美国加州的卫生部门在饮用水中检测到了高氯酸根，并由此颁布了 18 ng/ml 的高氯酸根饮用水最高限量的建议性标准，为满足这种测定的要求，他们开发的分析方法就是离子色谱法。该方法使用的分离柱是亲水性的 Dionex IonPac AS5 色谱柱，流动相是含有 2 mmol/L 对氰基苯酚的 120 mmol/L 的氢氧化钠溶液，检测采用阴离子微膜抑制器抑制-电导检测器。加入对氰基苯酚的作用是增强淋洗力以减少高氯酸根的保留时间，并改善色谱峰形，但其加入也导致背景电导升高，检测限升高。作为对该方法的完善，1998 年人们用亲水性更强的 Dionex IonPac AS11 柱取代 Dionex IonPac AS5 柱，仅使用氢氧化钠淋洗液以及 ASRS 自再生抑制器-电导检测方法就可在 10 min 内完成样品分析。Jackson 等使用 Dionex IonPac AS11 色谱柱、100 mmol/L 氢氧化钠淋洗液和抑制电导检测器，以 1 ml 大体积进样方式建立的分析方法，检测限为 0.3 ng/ml，线性范围为 2.5～100 ng/ml，该方法可应用于饮用水和地下水中高氯酸根的测定。Narayanan 等则使用 Dionex IonPac AS11 色谱柱、100 mmol/L 的氢氧化钠淋洗液和抑制电导检测器测定了实验鼠的血清、羊膜流体、尿液、乳汁以及甲状腺、胎盘、皮肤、乳腺、胃道、胃道包含物等组织样品中的高氯酸根。该方法对流体样品的检测限为 3～6 ng/ml，对组织样品的检测限为 0.007～0.7 mg/kg，该方法对研究高氯酸根在生物体内的累积、分布和代谢具有一定的意义。

为了克服高氯酸疏水性和极化性强造成的强保留和峰形差的缺陷，在 IonPac AS11 色谱柱的基础上，发展了亲水性更强，柱容量更高的 IonPac AS16 柱。由于亲水性更强，ClO_4^-可在较低 NaOH 浓度条件下被洗脱。用 IonPac AS11 分离柱时，在 10 min 内洗脱 ClO_4^-

加淋洗液为 100 mmol/L NaOH；用亲水性更强的 IonPac AS16 分离柱时，在 10 min 内洗脱 ClO_4^-的淋洗液 NaOH 的浓度为 65 mmol。加上淋洗液在线发生器的采用，极大的降低了背景电导和噪声，提高了分析的灵敏度。因此自该色谱柱出现以后，绝大多数的高氯酸根分析研究的文章都采用了该色谱柱，美国 EPA 关于饮用水测定的 314.0 号标准方法也采用了该色谱柱。该方法使用更低浓度的氢氧化钠淋洗液（5 mmol/ml），进样体积 1 ml 时可对浓度高于 2 ng/ml 的饮用水和地下水中的高氯酸盐进行准确测定。对于更复杂基体的一些样品，如高盐含量的水样和肥料样品中高氨酸根的测定，为了消除基体并提高电导检测的灵敏度，Dasgupta 等先采用阀切换预柱消除基体，再用 Dionex IonPac AS16 色谱柱分离，电导检测。该方法对高盐含量的水样的检测限在 0.052～0.77 ng/ml 之间，对肥料样品的检测限在 130～190 ng/g 之间。Liu 等采用微波浓缩离子色谱法测定了饮用水中痕量 ClO_4^-。用微波加热蒸发的方法，样品在 15 min 内可浓缩 10 倍，ClO_4^-的回收率为 95.7%。用 AS16 色谱柱分离，抑制电导检测，进样量 150 μl，该方法对 ClO_4^-的检出限为 0.2 μg/L。随着对高氯酸盐环境问题和分析方法研究的不断深入，研究发现在使用 Dionex IonPac AS16 色谱柱和抑制电导法分析某些饮用水和环境样品时，高氯酸的检出存在假阳性，究其原因，发现样品中含有的对氯苯磺酸与高氯酸根共洗脱。为了解决这一问题，Dionex 公司研究开发了另一个高氯酸根分析专用柱 Dionex IonPac AS20。该色谱柱在填料的结构上进行了改进，极大地降低了固定相和分析对象之间的相互作用，降低了固定相对对氯苯磺酸的吸附，从而使对氯苯磺酸的保留时间提前，消除了对氯苯磺酸对高氯酸根测定的干扰，见图 12-41。该方法已成为美国 EPA 标准方法（US EPA method314.1）。与方法 314.0 比较，方法 314.1 的主要改进是提高了灵敏度（0.5 μg/L），减少了样品前处理，消除检测结果的假阳性。方法可在干扰离子 Cl^-、HCO_3^-和 SO_4^{2-}各为 1 000 mg/L 的样品中，准确测定 0.50 μg/L 的高氯酸根。Cryptand 柱的功能是做在线样品前处理、浓缩富集高氯酸根和去除干扰离子。因为 Cryptand 柱捕获阴离子的机理与常规阴离子交换柱不同，需要仔细地优化实验参数，包括 Cryptand 柱的柱容量、对高氯酸根的有效保留、用于洗脱常见阴离子、保留高氯酸根的洗脱液的强度和体积等。方法的色谱条件列于表 12-8。方法将 Cryptand 柱放在样品定量管的位置，进样量为 2 ml 时，从 Cryptand 柱上洗脱干扰离子（保留较高氯酸根弱的离子）的 NaOH 溶液（10 mmol）体积为 1.0 ml。Cryptand 柱的特殊性能，可由改变 NaOH 溶液的浓度和洗脱时间使高氯酸完全从 Cryptand 柱上被洗脱，并进入分离柱。另一个应注意的问题是温度对 ClO_4^-的色谱行为影响比较大，从图 12-42 可见，当将捕获柱、保护柱、分离柱和抑制器的温度从室温提高到 35℃时，ClO_4^-的峰形和峰高较室温时有明显的改进，而且 ClO_4^-的保留时间从 9.7 min 缩短到 6.1 min。

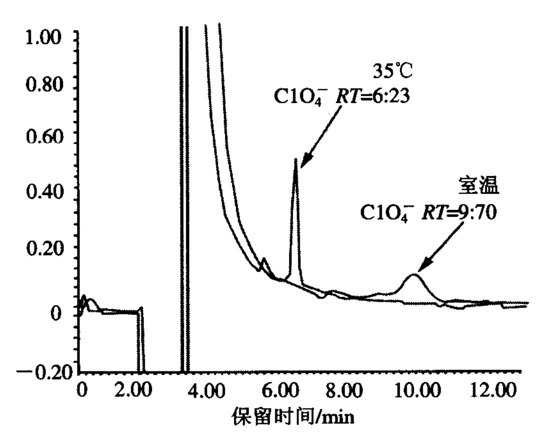
表 12-8 US EPA 方法 314.1 的色谱条件

方法参数	具体说明
分离柱	IonPac AS16（2×250 mm），IonPac AG16（2×50 mm） IonPac AS20（2×250 mm），IonPac AG20（2×50 mm），确定是否为假阳性
浓缩柱	Cryptand C1（4×35 mm），洗脱液 1.0 ml　10 mmol/LNaOH
淋洗液	NaOH 梯度，由淋洗液在线发生器产生
柱温	35℃（Dioenx LC30 柱温箱）
抑制器	Ultra ASRS，外加水模式
检测器	电导



分离柱：A：IonPac® AG16，AS16，2 mm；B：IonPac AG20，AS20，2 mm；淋洗液：35 mmol/L Sodium hydroxide；淋洗液源：EGC II NaOH cartridge with CR-ATC；流速：0.25 ml/min；温度：30℃；进样体积：2.5 μl；检测器：抑制型电导；抑制器：ASRS ULTRA II，2 mm；峰值（mg/L）：1—氟化物，2；2—氯化物，3；3—硫酸盐，5；4—硫代硫酸盐，10；5—碘化物，20；6—硫氰酸盐，20；7—4-氯苯，—；磺酸盐，5；8—高氯酸盐，30

图 12-41 IonPac® AS16 与 IonPac AS20 柱分离 4-氯苯磺酸和高氯酸盐的比较



分离柱：IonPac AS16+AG16；淋洗液：100 mmol/L NaOH；进样体积：Crytand 浓缩柱，5 ml 3.0 μg/L ClO_4^-

图 12-42 温度对高氯酸根保留时间的影响

另一个提高复杂基体样品中高氯酸根测定灵敏度和准确度的有效方法是离子色谱-质谱联用技术。如 Roehl 等采用 Dionex IonPac AS16 色谱柱分离高氯酸根，再用抑制器除去淋洗液中的钠离子，最后用电喷雾质谱检测，采用该方法测定市政废水中的高氯酸根，当进样体积为 0.25 ml 时，方法的检测限为 0.3 ng/ml。Blasini 等则采用类似的分离和抑制方法，并与电喷雾串联质谱结合，测定了人尿液样品中的微量高氯酸根，方法的选择性和灵敏度高，测定的线性范围在 0.025～100 ng/ml 之间。为了更高的增加高氯酸根分析的灵敏度，Dasgupta 等最近提出了一种新颖的离子色谱-气相离子缔合-电喷雾质谱分析方法。该方法用离子色谱使高氯酸根等分离后，在电喷雾过程中加入长链二价阳离子试剂，使其与高氯酸根在气相生成带一个正电荷的离子缔合物，这种缔合物的 *m/z* 介于 300～400 之间，这种离子正是电喷雾质谱中灵敏度最高的离子。采用该方法可以获得更高的灵敏度，当进样体积为 0.1 ml 时，仅仅在一个四极杆质谱上，就可得到 25 ng/L 的低检测限。

为了更好地与质谱检测器联用，Dionex 公司还开发了 Dionex IonPac AS21 色谱柱，该色谱柱可使用挥发性的甲基胺作淋洗液，因而可直接与质谱检测器联用，提高测定的灵敏度。

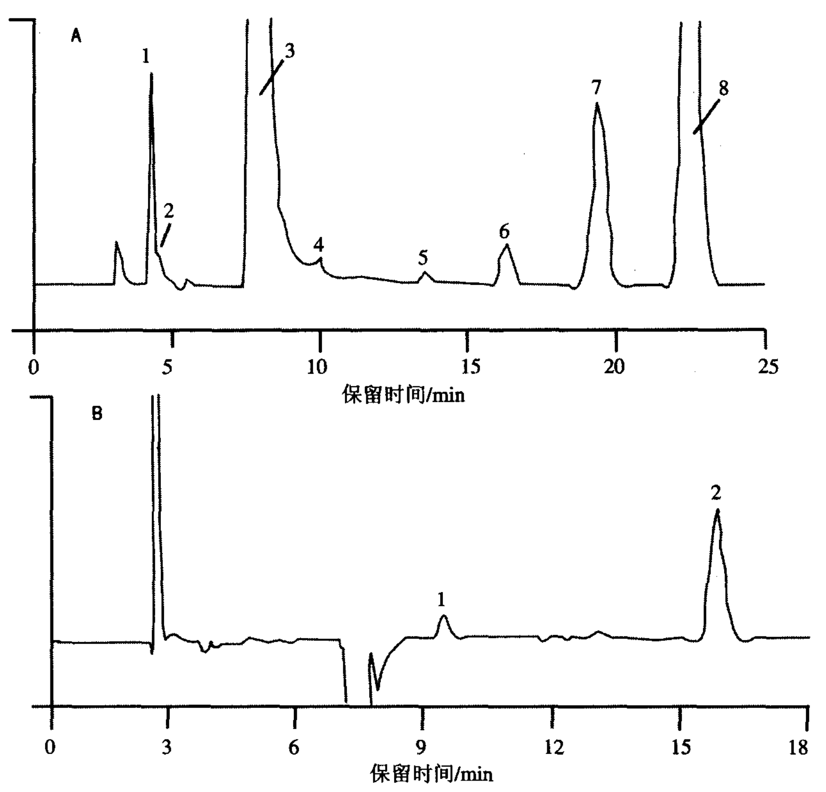
12.3.4 价态和形态分析

1. 硝酸盐和亚硝酸盐的同时分析

氮有 5 个价电子，存在着不同的氧化态和化学形态，NO_3^-、NO_2^-和 NH_4^+是氮的三种主要无机形态，常将其称为三氮，即硝基氮、亚硝基氮和氨氮，NO_3^-是氮的最高氧化形态。在一定的条件下，三种形态会转变，在氧化条件下，NO_2^-和 NH_4^+都容易转变成氮的最高氧化态 NO_3^-。三种形态的环境化学行为不同，对人体健康的影响也不同，例如人们已注意到亚硝酸盐在胃里可与胺类或酸胺类化合物作用而生成致癌性很强的亚硝酸胺。环境中氮的循环可在生物和非生物过程中进行，为了跟踪污染源，研究氮在环境中的迁移和转化，评价氮对环境的污染程度，检测氮的不同形态是必要的。分别检测 NO_3^-、NO_2^-和 NH_4^+的湿化学法，由于操作费时，干扰大且灵敏度不高，已逐渐被离子色谱取代。

离子色谱法中，阴离子交换分离、抑制电导检测、一次进样同时分离和测定硝酸和亚硝酸根，已是成熟的方法，本节不再赘述。本节主要讨论方法用于环境样品，特别是废水和土壤提取液时应注意的一些问题。

阴离子交换分离时，亚硝酸根的保留时间邻近氯离子的保留时间，在氯离子之后被洗脱（见图 12-43）。一般样品中氯离子的浓度远高于亚硝酸根的浓度，因此干扰亚硝酸根的测定。消除干扰的最简单方法是选用高容量的分离柱，不做样品前处理直接进样，或用 Ag 型前处理柱（SPE）除去高浓度的氯离子。第二种方法是将 UV 检测器与电导检测器串联，硝酸和亚硝酸根均有强的紫外吸收，氯离子无紫外吸收，因此不干扰。从图 12-43 可见，Cl^-与 NO_2^-浓度之比高达 10 000∶1.7，用 UV 检测器检测，仍可得到无干扰的色谱峰。



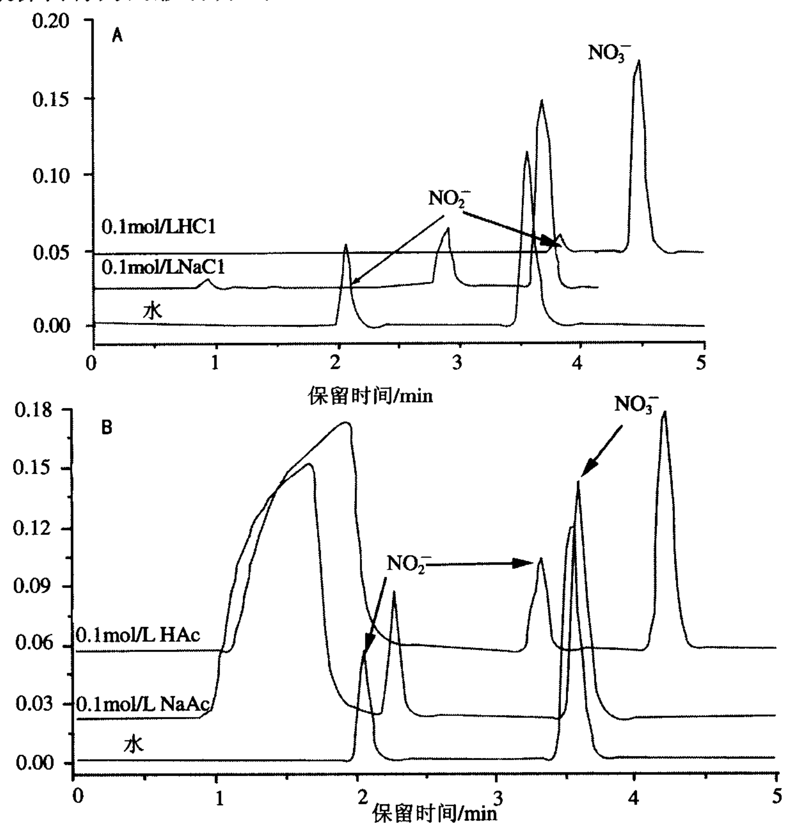
分离柱：IonPac® AG9-HC，AS9-HC；淋洗液：9.0 mmol/L 碳酸钠；流速：1.0 ml/min；进样体积：25 μl；
检测器：（A）抑制型电导；色谱峰（mg/L）：1—氟离子，1.38；2—醋酸盐，—；3—氯离子，—；
4—亚硝酸盐，0.14；5—溴离子，0.48；6—硝酸盐，1.70；7—磷酸盐，24.15；8—硫酸盐，34.40；
检测器：（B）UV 检测器，214 nm；色谱峰（mg/L）：1—亚硝酸盐，0.17；2—硝酸盐，1.76

图 12-43 含高浓度氯化物的废水中硝酸和亚硝酸盐的分析

虽然紫外检测，Cl^-不干扰 NO_2^-的检测，但色谱中高浓度的样品基体成分有时会引起复杂的柱上过程，影响分析结果的准确性。样品中高浓度的基体成分所引起的柱上过程可分为以下 4 种：自淋洗效应、淋洗液柱上改变、淋洗液柱上交互中和和检测信号抑制。样品中高浓度基体离子的存在，由于自淋洗效应会导致待测离子保留时间缩短，而自淋洗效应与淋洗液组成柱上改变结合，将导致待测离子的保留时间延长。当基体阴离子对固定相的亲和力明显大于淋洗离子时，自淋洗效应明显；相反，当淋洗液淋洗离子对固定相的亲和力明显大于待测离子（如待测离子为 Cl^-，淋洗离子为 CO_3^{2-}），由于柱上原来的淋洗离子（CO_3^{2-}）被对固定相亲和力明显弱的样品基体阴离子（Cl^-）替换，自淋洗效应的结果是保留时间延长。

当分析酸性样品中的硝酸根和亚硝酸根时，与基体为盐类的样品相比，不管样品中主要的基体阴离子对固定相的亲和力的强弱，硝酸和亚硝酸的保留时间都是延长。从图 12-44 A 和 B 可见，样品基体阴离子和 H^+对硝酸和亚硝酸的保留时间的延长均起重要作用。当样品基体阴离子为 100 mmol/L 的 Cl^-，与 Cl^-匹配的阳离子是 Na^+而不是 Cl^-（即 NaCl）时，亚硝酸根的容量因子从 1.2 增加到 2.1；而当 Cl^-以 HCl 形式存在时，亚硝酸根的容量因子则增加到 3.1。硝酸根的容量因子分别从 2.83 增加至 2.95 和 3.8（见图 12-44A）。很明显，

H_3O^+对硝酸根保留行为的影响明显大于Cl^-，对亚硝酸根保留行为的影响则更大。



A.样品中基体阴离子为 NaCl 或 HCl；B.样品中基体阴离子为 NaAc 或 HAc；

分离柱：IonPac AS4A+IonPac AG4A；淋洗液：CO_3^{2-}+HCO_3^{2-}；流速：2.0 ml/min；

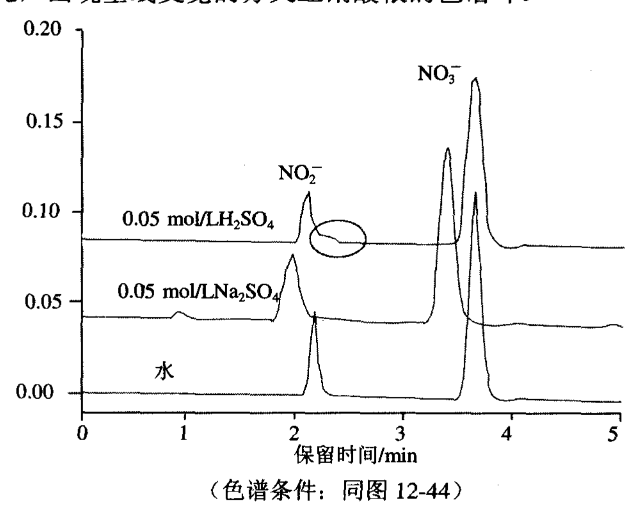
检测器：UV，210 nm；溶质离子：NO_2^-（2 mg/L），NO_3^-（5 mg/L）

图 12-44　样品基体离子以盐或酸存在时对硝酸和亚硝酸保留的影响

乙酸根对固定相的亲和力比Cl^-小（约为Cl^-的 1/3），其自淋洗强度不大。因此，以钠盐存在时，甚至浓度高达 100 mmol/L，亚硝酸根保留时间的延长也很小，其保留时间仅从 2.1 min 增加至 2.3 min。相反，乙酸根以酸的形式存在时，导致硝酸根和亚硝酸根保留时间的增加则分别为 18%和 60%（见图 12-44B）。在盐酸和乙酸存在下硝酸根和亚硝酸根保留时间的增加大于氯化钠和乙酸钠，可用柱上中和和柱上淋洗液改变来解释。当样品进入色谱柱之后，样品区带的H_3O^+可转变固定相上的CO_3^{2-}和淋洗液中的CO_3^{2-}成CO_2和H_2O。释放出的CO_2扩散入多孔的固定相，当其返回到流动相时，在柱上发生交互淋洗液中和，CO_3^{2-}＋HCO_3^-淋洗液转变成H_2CO_3淋洗液。硝酸根和亚硝酸根先在弱的HCO_3^-淋洗液环境下，之后在Cl^-＋HCO_3^-淋洗液环境下，最后在CO_3^{2-}＋HCO_3^-淋洗液环境下被洗脱。因此，硝酸根和亚硝酸根的保留时间显著增加。

若样品基体阴离子是 100 mmol/L 的$NaSO_4$，因为SO_4^{2-}强的自淋洗作用，硝酸根和亚硝酸根保留时间比在水中短。而在硫酸基体中，除硫酸根的自淋洗作用之外，同时还存在柱上交互淋洗液中和作用，但两种作用相反，因此硝酸根和亚硝酸根保留时间的改变不大。

一个有趣的现象是在硫酸基体中，亚硝酸根的分叉（见图 12-45）。这是由于在酸性介质中亚硝酸根会质子化，形成弱离解的亚硝酸（pKa＝3.29）。当酸性样品进入分离柱之后，未离解的亚硝酸可扩散进入多孔的固定相，由于硫酸根的自淋洗作用，将保留在固定相上的亚硝酸根洗脱下来。之后，亚硝酸扩散回到碱性的淋洗液环境，并转变成亚硝酸根离子。因此，出现基线变宽的分叉亚硝酸根的色谱峰。



（色谱条件：同图 12-44）

图 12-45　样品中硫酸根离子以 Na_2SO_4 和 H_2SO_4 存在时对硝酸和亚硝酸根保留的影响

2. 三价铬和六价铬的分析

铬在环境中主要是以三价（Cr^{3+}）和六价（Cr^{6+}）的形式存在，其中三价铬由于其配位体交换动力学缓慢，反应活性较低，对生物体的毒性轻微。对于哺乳类动物，三价铬是维持其体内葡萄糖、脂类和蛋白质代谢的基础。六价铬的毒性大，其存在形式与 pH 密切相关。pH<1 时，以 H_2CrO_4 为主要形式；pH 在 1～6 之间时以 $HCrO_4^-$ 为主；pH>6 时以 CrO_4^{2-} 为主。当铬酸的浓度比较高（>1 g/L）时，$HCrO_4^-$ 的二聚物会失去一个水分子，以重铬酸盐 $Cr_3O_7^{2-}$ 的形式存在。六价铬是一种强氧化剂，其氧化能力是 pH 的函数。pH 值降低时，Cr^{6+} 的氧化性增强。由于环境样品通常为碱性，而且 Cr^{6+} 的还原电位随着 pH 值的增加而下降，Cr^{6+} 的氧化性大大降低。

六价铬对动物的肺、肝和肾等脏器有伤害作用并对皮肤有刺激性，可以使皮肤发生溃疡，已确认为致癌物，且能在体内蓄积。含有铬的化合物广泛用于电镀、制革、纺织、造纸、染料工业中，这些企业排放的工业废水中可能会含有对环境有污染的铬类化合物。Cr（III）对环境的影响远没有 Cr（VI）那样大，因此人们对铬的关注主要集中在 Cr（VI）的测定。测定铬的最经典方法是二苯碳酰二肼比色法。二苯碳酰二肼在酸性条件下与六价铬离子作用，生成一个紫红色的络合物，在可见光区有强的吸收。

离子色谱法是近年来新发展的一种灵敏度高、选择性好的测定铬的分析方法，可选择性地测定六价铬，也可一次进样同时测定三价铬（Cr^{3+}）和六价铬（Cr^{6+}），已被有关组织选作标准方法，如美国 EPA 的标准方法 218.4，用高容量的 IonPac AS7 阴离子交换分离柱，硫酸铵/氢氧化铵为淋洗液。分离后 Cr（Ⅳ）与柱后衍生试剂二苯碳酰二肼（DPC）

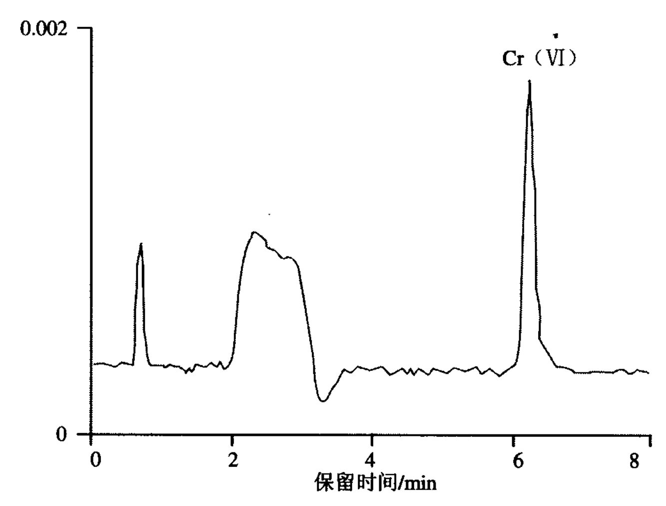
发生如下反应：

$$2CrO_4^{2-}+3H_4L+8H^+ \rightarrow Cr（III）（HL）_2^+ +Cr^{3+}+H_2L+8H_2O$$

式中：H_4L——二苯碳酰二肼（diphenylcarbazide）；

H_2L——二苯基偶氮羰肼（diphenylcarbazone）。

上述反应中，二苯碳酰二肼被氧化为二苯基偶氮羰肼，Cr^{6+}被还原为 Cr^{3+}；Cr^{3+}与二苯基偶氮羰肼螯合生成一个目前结构尚不清楚的紫色络合物，于波长 520 nm 处光度测定。进样体积为 250 μl 时，检测限为 0.4 μg/L。Thomas 进一步优化了 EPA 标准方法 218.4 的色谱条件（见图 12-46），方法的检测限降低至 0.02 μg/L。1 000 mg/L 的 Cl^-或 2 000 mg/L 的 SO_4^{2-}不干扰 0.06 μg/L（Cr^{6+}）的测定，方法可用于饮用水、地面水和工业废水中 Cr（VI）的测定。表 12-9 列出了美国 EPA 标准方法 218.4 和优化了的 EPA 标准方法 218.4 的色谱条件。



分离柱：IonPac NG1+AS7；淋洗液：250 mmol/L$(NH_4)_2SO_4$；100 mmol/LNH_4OH；流速：1.0 ml/min；进样体积：1 000 μl；衍生试剂：2 mmol/L 二苯碳酰二肼+10% CH_3OH+0.5 mol/L H_2SO_4；衍生反应环：750 μl；检测器：UV-Vis（530 nm）；标样：1.0 μg/L Cr（VI）

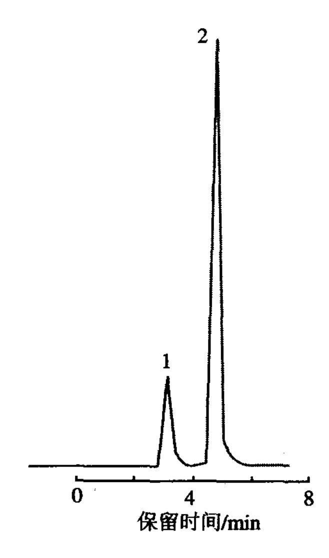
图 12-46　Cr（VI）的标准溶液色谱图（改进的 EPA 方法 218. 4）

表 12-9　EPA 标准方法 218.4 和优化了的 EPA 标准方法 218.4 的色谱条件

项目	标准方法 218.4	优化了的标准方法 218.4
分离柱	IonPac NG1，AS7	IonPac NG1，AS7
淋洗液	250 mmol/L $(NH_4)_2SO_4$ 100 mmol/L NH_4OH	250 mmol/L $(NH_4)_2SO_4$ 100 mmol/L NH_4OH
流速	1.5 ml/min	1.5 ml/min
进样体积	250 μl	1 000 μl
柱后衍生试剂	2 mmol/L 二苯基偶氮羰肼 10%甲醇 2 mmol/L H_2SO_4	2 mmol/L 二苯基偶氮羰肼 10%甲醇 2 mmol/L H_2SO_4
柱后衍生反应管体积	375μl	750μl
检测器	UV-Vis（530 nm）	UV-Vis（530 nm）

三价铬和六价铬的同时测定：方法是在进样前，使 Cr^{3+}与吡啶 2,6-二羧酸（PDCA）反应生成一价阴离子$[Cr(PDCA)]^-$，该阴离子与两价的 CrO_4^{2-}阴离子在 Ionpac CS5 柱上阴离子交换分离。样品采集后，应先用氢氧化钠和盐酸调节样品 pH 至 6.8。由于 Cr^{3+}与 PDCA（吡啶 2,6-二羧酸）的络合反应速度较慢，因此需要在柱前与较浓的 PDCA 反应，并将反应溶液加热至沸腾，保持 1 min。待样品冷却至室温后用去离子水稀释。六价铬不与 PDCA 反应，在近中性的 PDCA 淋洗液中以两价阴离子 CrO_4^{2-}形式存在。一价阴离子络合物 $Cr(PDCA)_2^-$和二价阴离子 CrO_4^{2-}经阴离子交换分离后，Cr^{6+}通过柱后衍生形成 Cr^{6+}—DPC 配合物，于 520 nm 测量。进样量为 250 μl 时，Cr^{3+}和 Cr^{6+}的最低检出限分别为 30 μg/L 和 0.3 μg/L。其标准溶液的色谱图见图 12-47。样品和淋洗液的 pH 值应保持在中性以保证三价铬和六价铬的以 CrO_4^{2-}的形式存在。

另一种同时测定三价铬和六价铬的方法是首先测定六价铬，再用过氧化二硫酸钾将三价铬氧化成六价铬（用硝酸银作催化剂），测定总铬。从总铬中减去六价铬即为样品中的三价铬。



分离柱：IonPac CS5 阴（阳）离子分离柱；淋洗液：2 mmol/L PDCA，2 mmol/L Na_2HPO_4，10 mmol/L，NaI；50 mmol/L $CH_3CO_2NH_4$，2.8 mmol/L LiOH；柱后衍生试剂：2 mmol/L DPC，10% CH_3OH，0.45 mol/L H_2SO_4；柱后衍生试剂流速：0.5 ml/min；检测器波长：520 nm；色谱峰（mg/L）：1—Cr^{3+}（10）；2—Cr^{6+}（0.5）

图 12-47　三价铬与六价铬的同时测定

分析含铬样品时，除了选择适当的色谱条件外，样品前处理亦十分重要。采集含铬的样品需用茶色玻璃瓶，使用前用 1∶1 HNO_3 清洗，然后用去离子水冲洗干净。在采样和样品制备过程中，常常要加入酸或碱改变样品的 pH。分析样品中某些元素的多种价态时，pH 的改变可能会使样品中各氧化态的相对浓度变化，应根据测定的对象慎重处理。为了保持样品的原貌与完整性，所采集的样品应置于冷藏箱内保存，并尽量减少对样品的处理。分析饮用水、雨水和空气提取液时，样品可在通过 0.45 μm 滤膜过滤后直接进样而无需做其他前处理。

3. 砷、硒的价态和形态分析

（1）概述：

砷、硒等元素对生态系统和人类健康的影响和危害不仅与元素总量有关，还与元素存在的价态和化学形态密切相关。因此，元素的价态和形态分析一直是分析化学的热点之一。例如，无机砷（包括三价砷和五价砷）具有强的毒性；甲基砷（如一甲基砷、二甲基砷）毒性较弱；而广泛存在于水生生物体内的砷甜菜碱（AsB）、砷胆碱（AsC）、砷糖（AsS）和砷脂（AsL）等，则被认为毒性很低或是无毒（见表 12-10）。很多应用中，元素的形态分析比元素的总量分析更有意义。如食品标签上只标示总砷量而不分别标示出有毒砷和无毒砷，显然不安全，并严重影响进出口贸易。

表 12-10　砷的形态与毒性[a]老鼠半致死量 LD_{50}　　单位：mg/kg

砷的形态	LD_{50}[b]	砷的形态	LD_{50}[b]
H_3As	3	DMA	700～2 600
As^{3+}	14	As-胆碱	6 500
As^{5+}	20	As-甜菜碱	＞1 000
MMA	700～1 800	As-糖	＞8 000

注：a 清华大学张新荣教授报告；b 老鼠半致死量（mg/kg）。

对砷、硒价态和形态的分析方法主要是联用技术，即先用色谱法将各待测组分有效分离，再通过适当的接口将已分离的组分引入灵敏度和选择性适当的检测器。

大部分砷化合物和硒化合物都是水可溶的离子型化合物，在适当 pH 的溶液中，它们可以以阴离子或阳离子形式存在，因此，可用离子交换分离，但离子色谱的检测器对它们不灵敏。原子荧光光谱是一种灵敏度高且选择性好的元素检测器，与原子吸收光谱相似，需要通过氢化物发生装置作为样品引进技术，从而提高检测的灵敏度，特别适用于可生成氢化物的痕量元素的测定。砷和硒是可生成氢化物的元素，用原子荧光检测可获得较高的检测灵敏度和宽的线性范围。同时，原子荧光光谱仪器设备的价格和运行的费用都比较低廉，操作简单，一般的实验室均容易配备。

联用装置的关键部件有两个。其一，是两台仪器的硬件连接，即接口部分，通过内径较细的聚四氟乙烯管（PTFE）将两台仪器结合在一起。接口部分采用紫外光照射来提高有机化合物向无机化合物的转化率，并对消解部分进行温控，提高测定结果的重现性。其二，是仪器的软件控制。目前开发的联用装置的软件能够控制原子荧光仪的各项参数，能记录色谱分离的信息并进行准确的数据处理。离子色谱仪的淋洗液梯度和流速仍通过离子色谱仪的控制面板来设定和操作。此外，原子荧光的蠕动泵流速应该与液相色谱泵的流速相匹配。此联用装置已用于砷化合物、硒化合物和汞化合物的形态分析，并可推广到硒、锗、铅等可发生氢化物元素的形态分析中。

（2）砷的价态和形态分析：

由于砷的毒性大，不同价态和形态砷的毒性相差甚远，高剂量暴露和低剂量长期暴露均会引起砷中毒。4 种毒性较高的砷化合物是：As（Ⅲ）、As（Ⅴ）、甲基砷（MMA）

和二甲基砷（DMA）。IC-AFS 可以选择而灵敏的同时测定上述 4 种砷的化合物。

离子色谱与原子荧光联用（IC-AFS）的连接如图 12-48 所示；分析砷化合物的 IC-AFS 条件见表 12-11。离子色谱分离部分包括 Dionex GS50 四元微孔梯度泵、进样阀和分析柱。AF-610A 原子荧光光谱仪（北京瑞利分析仪器公司），高强度砷空心阴极灯的灯电流为 60 mA，负高压为 270 V，氩气流通为 550 ml/min。原子荧光的蠕动泵输送 10%（体积比）HCl 和 4%（质量体积比）KBH_4/0.5%（质量体积比）KOH 溶液，流速分别为 2.0 ml/min 和 2.5 ml/min。在选定的 IC-AFS 的条件下，4 种毒性较强的砷化合物在离子色谱与原子荧光联用系统上的色谱分离图如图 12-49 所示方法对 As（Ⅲ）、As（Ⅴ），甲基砷（MMA）和二甲基砷（DMA）的检出限为纳克数量级。

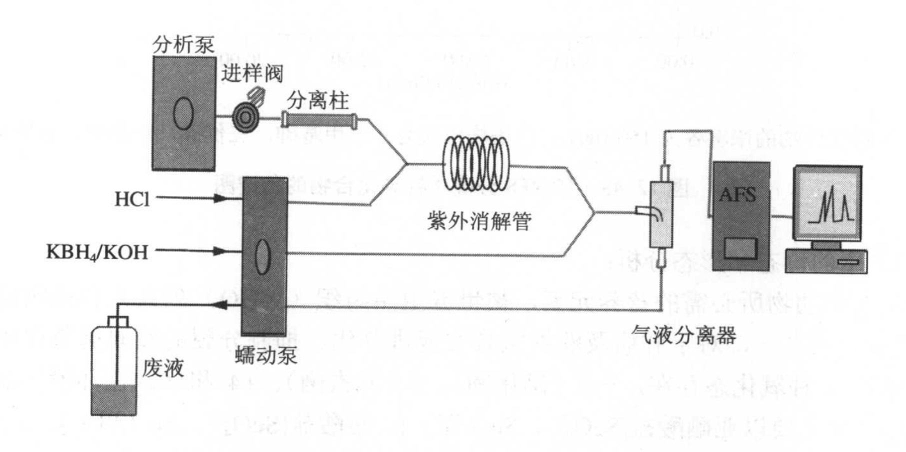
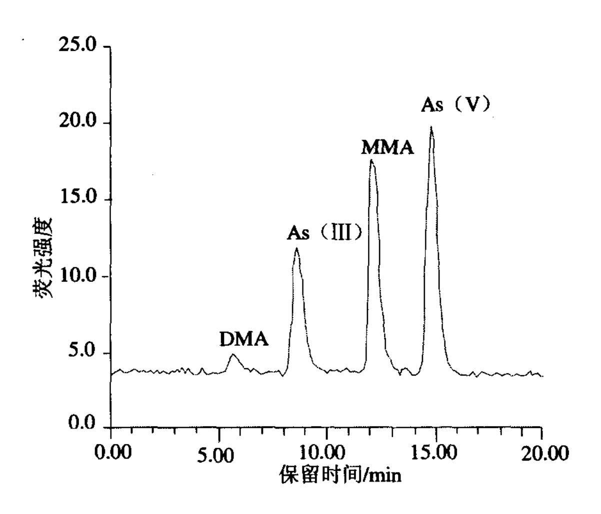


图 12-48　IC-UV-AFS 分离砷、硒化合物的联用系统示意图

表 12-11　分析 4 种砷化合物的 IC-AFS 条件

方法参数		具体说明
分离柱		IonPac AS16（2×250 mm）/IonPac AG16（2×250 mm）
淋洗液		NaOH 梯度淋洗 0～5 min，4 mmol/L；5～10 min，40 mmol/L NaOH；10～11 min，4 mmol/L；11～25 min，4 mmol/L
流速		0.25 ml/min
进样体积		25 μl
原子荧光光谱条件（北京瑞利分析仪器公司）	空心阴极砷灯	灯电流 60 mA；负高压 270V
	氩气流速	550 ml/min
	还原剂	4%（质量体积比）KBH_4/0.5%（质量体积比）KOH 溶液，流速：2.5 ml/min
	酸	10%HCl，流速 2.0 ml/min



4 种砷化合物的浓度各为 150 μg/L；色谱峰依次为：二甲基砷，三价砷，甲基砷，五价砷

图 12-49　IC-AFS 分离 4 种砷化合物的色谱图

（3）硒的价态和形态分析：

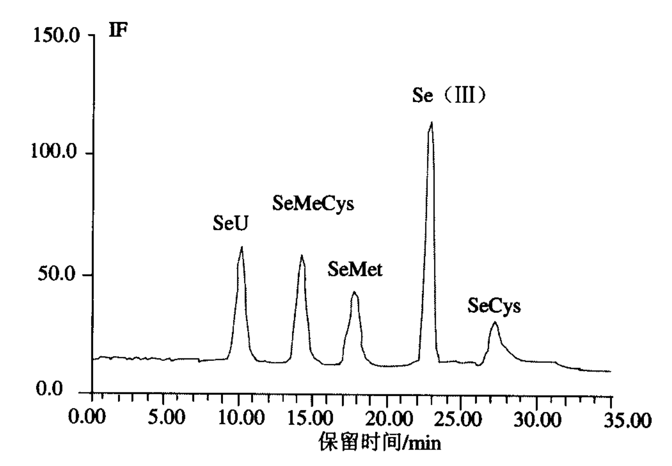
硒是人和动物所必需的营养元素，被世界卫生组织（WHO）列为人和动物所必需的 14 种微量元素之一，对于肿瘤及癌细胞具有促进分化、抑制分裂的双向调节作用。自然界中的硒以 4 种氧化态存在，−2（硒化物）、0（元素硒）、+4 和+6。在环境样品如水和沉积物中，硒主要以亚硒酸盐[SeO_3^{2-}，Se（Ⅳ）]、硒酸盐[SeO_4^{2-}，Se（Ⅵ）]、三甲基硒、二甲基二硒等形式存在；环境中的微生物和植物可以将无机硒通过生物甲基化过程转化为有机硒化合物；动物体内的有机硒化合物通常和生物体内的氨基酸、蛋白质和糖结合成为硒代胱氨酸（SeCys）、硒代蛋氨酸（SeMet）、硒代脲氨酸（SeU）、硒蛋白、硒多糖等。这些不同形态的硒化合物的营养学性质和毒理学性质相差很大。人体内硒贫乏或过量的界限相当小。文献报道，在正常情况下每千克体重含硒量应该在 0.1～0.3 mg 范围内，导致有机体中毒的剂量及其生物药效性很大程度上取决于硒元素的存在形态。例如，六价硒酸过量会导致有机生物体的中毒反应，而有机的硒代胱氨酸则有延缓衰老的功效。目前，在食物中已经检测到无机的亚硒酸盐、硒酸盐和有机硒化合物，如甲基硒化物、硒代氨基酸、硒代蛋白等存在形态。正确了解各种形态的硒化合物的生物药效性及其在生物体内的代谢过程，对生命科学的研究具有重要的指导意义。

离子色谱与原子荧光光谱（AFS）联用分析硒化合物的仪器连接与分析砷化物相同，分析硒化合物的 IC-AFS 具体条件见表 12-12。分离部分包括 Dionex GS50 四元微孔梯度泵和 AminoPac PA10 分析柱，以 H_2O/NaOH/NaAc 为淋洗液梯度淋洗。AF-610A 原子荧光光谱仪（北京瑞利分析仪器公司）中，高强度空心硒阴极灯的灯电流为 110 mA，负高压为 300 V，氩气流速为 800 ml/min。原子荧光的蠕动泵输送 6 mol/L HCl 和 1.5%（质量体积比）KBH_4/0.2%（质量体积比）KOH 溶液，流速分别为 2.0 ml/min 和 2.5 ml/min。离子色谱仪与原子荧光光谱仪的接口通过 PTFE 管（5m×0.5 mm）相连，并用 15 W 紫外灯照射，促进 6 mol/L HCl 将有机硒化合物还原为 Se（Ⅳ）。100 μg/L 的 5 种硒化合物在离子色谱与原子荧光联用系统的色谱分离图如图 12-50 所示。Se（Ⅵ）在本试验条件下未能

被检测，其出峰顺序在硒代胱氨酸之后。方法对硒脲、甲基硒代半胱氨酸、硒代蛋氨酸、Se（Ⅳ）和硒代胱氨酸的检测限为 1～5 μg/L。

表 12-12 IC-AFS 分析硒化合物的条件离子色谱条件

离子色谱条件		详细说明
分离柱		AminPac PA10 柱（2×250 mm）
淋洗液		水-1 mmol/L 乙酸钠-250 mmol/L NaOH 梯度淋洗
流速		0.25 ml/min
进样体积		250 μl
紫外消解管		15 W，5 m×0.5 mm（内径）
原子荧光光谱条件	空心阴极砷灯	灯电流 110 mA；负高压 300 V
	氩气流速	800 ml/min
	还原剂	1.5% KBH_4/0.2% KOH 溶液，流速：2.5 ml/min
	酸	6 mol/L HCl，流速：2.0 ml/min



5 种硒化合物依次为：硒脲、甲基硒代半胱氨酸、硒代蛋氨酸、Se（Ⅳ）和硒代半胱氨酸的浓度均为 100 g/L

图 12-50 IC-AFS 分离 5 种硒化合物的色谱图

12.4 离子色谱分离柱和抑制器的常规维护

12.4.1 色谱柱常见故障

1．柱压升高

柱压升高可能与以下原因有关：

（1）色谱柱过滤网板被沾污，需要更换，一般先更换保护柱进口端的网板，更换时

应注意不要损失柱填料。

（2）柱接头拧得过紧，使输液管端口变形。因此接头不能拧得过紧，不漏液即可。

（3）PEEK 管切口不齐。

2. 分离度降低

色谱柱分离度下降可能与以下原因有关：

（1）系统泄漏，分离柱被污染，柱床有沟流，色谱峰形分叉。

（2）淋洗液 pH 超出柱子所允许的 pH 范围，柱子或流路中有死体积或者气泡。

（3）淋洗液的放置时间过长，其组成或 pH 发生改变。

3. 保留时间缩短或延长

（1）仪器的某部分可能有漏液，例如，接头处没拧紧。

（2）系统内有气泡使得泵不能按设定的流速传送淋洗液。

（3）分离柱交换容量下降，使保留时间缩短。

（4）抑制器被污染，例如，非离子型表面活性剂的沾污可使硫酸根的保留时间延长。

（5）使用 NaOH 淋洗液吸收了空气中 CO_2 改变了淋洗液的组成，碳酸根的存在使淋洗液的淋洗强度增大。

12.4.2 抑制器使用中的常见故障

抑制器在化学抑制型离子色谱中具有举足轻重的作用。抑制器工作性能的好坏对分析结果有很大的影响。抑制器是由不同性质的微膜、电极和筛网构成。抑制器最常见的故障是漏液和抑制能力降低，使峰面积减小（灵敏度下降）和背景电导升高。

1. 峰面积或峰高减小

峰面积或峰高减小主要由以下的原因造成：微膜脱水、抑制器漏液、溶液流路不畅和微膜被污染。抑制器长时间停用之后，若保管不善常发生微膜脱水现象。为激活抑制器，可用注射器向阴离子抑制器内从与淋洗液流路相反的方向注入少许 0.2 mol/L 硫酸；阳离子抑制器用 0.2 mol/L 氢氧化钠，同时向再生液进口注入少许去离子水，并将抑制器放置 0.5 h 以上，最新型的抑制器只需注入去离子水即可活化。以上做法是为了使抑制器内的微膜充分浸湿，恢复离子交换功能。在微膜充分浸湿之前，应避免用高压泵直接泵溶液进入抑制器，因为微膜脱水后变脆易破裂。

抑制器内的微膜也会被污染，特别是重金属离子。污染后抑制容量会有所下降。对重金属离子的污染可用草酸或适当的络合剂清洗。

2. 背景电导高

在化学抑制型电导检测分析过程中，若背景电导高，主要有两个原因，其一是淋洗液的浓度太高，超出了抑制器的抑制容量；其二是淋洗液或再生液流路堵塞，抑制器被污染或失效。失效的抑制器在使用时会出现背景电导持续升高的现象，此时应更换一支

新的抑制器。

3．漏液

抑制器漏液主要有以下几个原因：

（1）使用前抑制器内的微膜没有经过充分浸湿使得抑制器的交换膜缺乏良好的弹性和渗透性。因此，长时间未使用的抑制器在使用前应先向其内注入少许去离子水（3～5 ml），并放置 30 min 待微膜充分浸湿溶胀后再使用。

（2）长期使用后在抑制器内的交换膜表面和流路中可能会产生某些沉淀物，从而造成流路堵塞，反压升高，引起抑制器漏液。应及时清洗。

（3）再生液废液出口堵塞，造成抑制器内反压增加造成漏液。另外，由于抑制器保管不当造成抑制器内的微膜收缩、破裂也会发生漏液现象。

12.4.3 色谱柱的保存与清洗

1．色谱柱的保存

色谱柱填料的不同，其保存方法也不同。一般而言，大多数阴离子分离柱应在碱性（0.1 mol/L NaOH）条件下保存，而阳离子分离柱应在酸性（0.1 mol/L HCl 或 0.05 mol/L H_2SO_4）条件下保存。具体的保存方法可参考色谱柱的使用说明书。需要长时间保存时（30 天以上），先按要求向柱内泵入保存液，然后将柱子从仪器上取下，用无孔接头将柱子两端堵死后放在避光、通风、干燥处保存。短时间不使用，建议每周应至少开机一次，让仪器运行 1～2 h。注意：不可使柱填料干固。

2．色谱柱的清洗

色谱柱清洗时有几点事项应注意：清洗前，应先将系统中的保护柱取下，连接到分离柱之后，但清洗液通过色谱柱流动的方向不变。这样做的目的是防止将保护柱内的污染物冲至相对清洁的分离柱内。清洗时，应将抑制器和检测池旁路。另外，每次清洗后应用去离子水冲洗 10 min 以上，再用淋洗液平衡系统。清洗时的流速不宜过快，最好在 1 ml/min 以下。清洗的时间依色谱柱而定，一般高容量色谱柱的清洗时间要长于普通容量的柱子。

对强保留无机离子的污染，最安全有效的方法是用较淋洗液浓度高 10 倍的淋洗液清洗色谱柱；对金属离子的污染，可用酸（1～3 mol/L HCl）或络合剂[如 0.1 mol/L 草酸，吡啶-2,6-二羧酸（PDCA）]清洗。

对有机污染物，可用甲醇或乙腈清洗。但对带有羧基的阳离子分离柱应避免使用甲醇。低交联度离子交换树脂填充的色谱柱（交联度＜5%）清洗液中有机溶剂的浓度不宜超过 5%。

12.4.4 抑制器的保存和清洗

微膜抑制器应让其内部保持潮湿。因为微膜在干燥的环境中会变脆、易破损，若在

其干燥的情况下施加较大压力有可能会造成膜破裂。因此，使用前应使微膜充分浸湿、溶胀之后再将其连接到仪器上。从仪器上取下的抑制器必须要用无孔接头将所有接口堵死，以防其内部干燥。抑制器可按以下方法保存：

1. 阴离子抑制器的保存

短时间保存（1 周内），如果系统没有使用过有机溶剂，直接用接头将所有螺孔拧紧；若使用了有机溶剂，泵入 10 ml 去离子水通过抑制器后再用接头拧紧。

长时间保存（1 周以上），如果系统没有使用过有机溶剂，则向抑制器内注入 30 ml 80～100 mol/L NaOH，用接头将所有螺孔拧紧；若使用了有机溶剂，先泵入 10 ml 去离子水通过抑制器，然后再泵入 30 ml 80～100 mol/L NaOH，之后将接头拧紧。

2. 阳离子抑制器的保存

短时间保存（1 周内），如果系统没有使用过有机溶剂，直接用接头将所有螺孔拧紧；若使用了有机溶剂，泵入 10 ml 去离子水通过抑制器后用接头拧紧。

长时间保存（1 周以上），如果系统没有使用过有机溶剂，则向抑制器内注入 30 ml 18～15 mol/L MSA（甲烷磺酸）或硫酸；若使用了有机溶剂，先泵入 10 ml 去离子水通过抑制器，然后再注入 30 ml 18～25 mol/L MSA（甲烷磺酸），之后将接头拧紧。

3. 抑制器的清洗

化学抑制型离子色谱抑制器长时间使用后性能会有所下降。清洗时可使溶液由分析泵直接进入抑制器，然后从抑制器排至废液。液体流动的方向是：分析泵→抑制器淋洗液进口→淋洗液出口→再生液进口→再生液出口→废液。

对酸可溶的沉淀物和金属离子的清洗，阴离子抑制器使用配制于 1 mol/L HCl 中的 0.1 mol/L KCl；阳离子抑制器用 1 mol/L 甲烷磺酸清洗。

对有机物污染的清洗，阴离子抑制器使用 10% 1 mol/L HCl 和 90%乙腈溶液清洗；阳离子抑制器用 10% 1 mol/L 甲烷磺酸和 90%乙腈溶液清洗。

参考文献

1. 牟世芬，刘开录. 离子色谱. 北京：科学出版社，1986.
2. 牟世芬，刘克纳. 离子色谱方法及应用. 北京：化学工业出版社，2000.
3. 牟世芬，刘克纳，丁晓静. 离子色谱方法及应用. 北京：化学工业出版社，2005.
4. 汪尔康. 21 世纪的分析化学. 北京：科学出版社，1999.

第十三章　空气和废气监测分析技术

本章重点介绍了常用的空气和废气监测分析的方法和仪器。空气和废气监测分析的方法和仪器经过十几年的发展和应用，技术成熟，可靠性高，是我国环境监测的主要应用手段。但随着应用时间的延长，也出现了使用者不按规程操作，对手中的仪器知其然不知其所以然，在应用中造成了监测数据的偏差。本章介绍了一些在用仪器和新技术仪器的原理、结构及操作方法，同时列出了一些常见问题和解决方法，让使用者了解仪器、掌握仪器、正确使用仪器，以保证监测数据的准确可靠。

13.1 空气质量自动监测系统

空气污染是随时间、空间而变化的，并受气象、季节、地形、地物等因素的影响。为了能及时掌握某一区域空气质量的现状，需在该区域内设置若干个固定监测点，同时进行定期或连续监测，也就是在一个区域内组成一个对环境空气进行采样和测定的完整网络，通常称为空气质量监测系统。

目前，我国应用的空气质量自动监测系统主要采用两种原理技术，一种为传统的单机测量技术，另外一种则是刚刚崭露头角的 DOAS 测量技术。

13.1.1 TH-2000 型空气质量自动监测系统

1．二氧化硫分析仪的结构及原理

TH-2002 型紫外荧光法二氧化硫分析仪利用荧光光谱学原理，采用现代微型单片机技术对信号进行控制、检测和数据处理，综合光、机、电、光化学和现代传感技术，能连续监测环境空气中微量的 SO_2 分子。

SO_2 分析仪的结构图如图 13-1 所示，零气、标气或样气进入仪器是由电磁阀控制，样气经过渗透式干燥器脱水后，再经过去烃器进入荧光反应室，借助于紫外干涉滤光片分离出锌灯 213.8 nm 的单谱线，UV 级石英透镜使此光均直进入荧光池，在光径内与 SO_2 分子作用，在各个方向均匀发射荧光，聚焦到光电倍增管上。SO_2 产生的荧光被光电倍增管接收和放大，转换为电信号被测量。为了除去由于光源起伏的影响造成的测量误差，在光路中采用两路监测：一路作为样品光路测量所激发的荧光强度，另一路作为参比光路监测光源锌灯的稳定性。

仪器采用典型的荧光光谱测量光路对 SO_2 浓度进行测量，由于荧光信号非常微弱，其测量误差主要来自杂散光和散射光。为了测量到 SO_2 的荧光信号，获得较高的信噪比，

其光路系统采用以下方法：

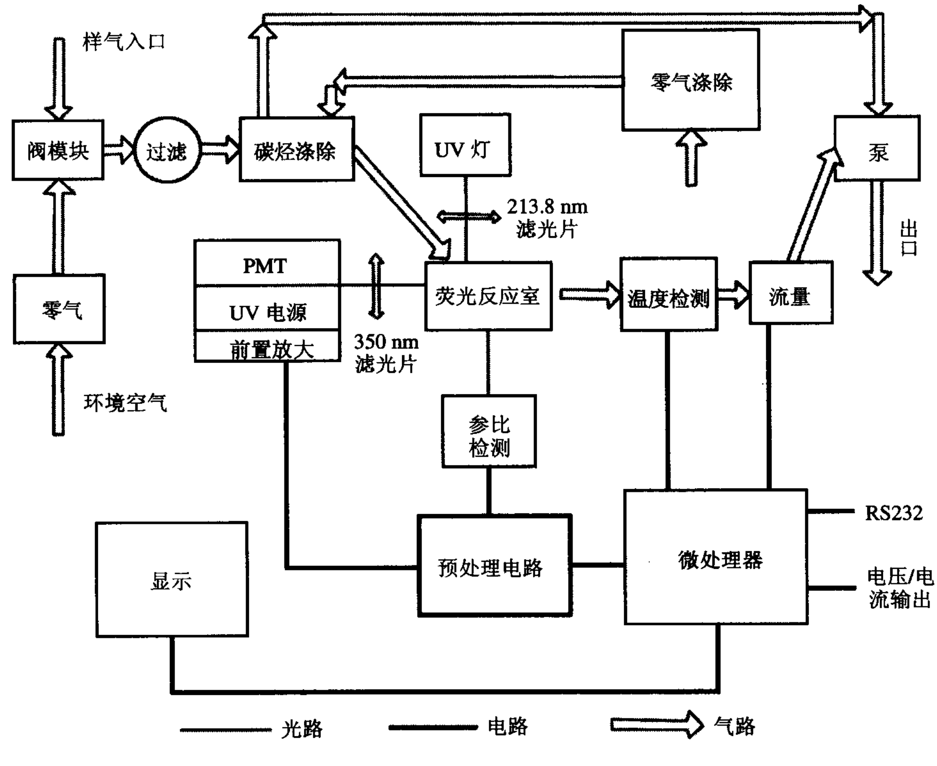


图 13-1 二氧化硫分析仪原理示意图

（1）在光路中采用两路检测，一路作为样品光路测量所激发的荧光强度；另一路作为参比光路检测光源锌灯的稳定性，从而除去由于光源起伏的影响造成的测量误差。荧光探测光路与入射光路垂直，以避免激发光的干扰。

（2）在光路设计中要尽可能的减少背景光的影响，激发光采用单一波长，减少了气体杂散光，在探测器前装置滤光片，滤去荧光池中的杂散光、瑞利散射和杂质所激发的荧光。SO_2 分析仪光路见图 13-2。

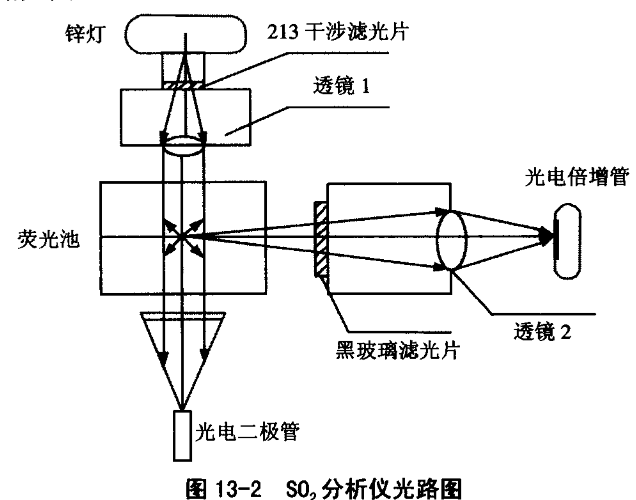


图 13-2 SO_2 分析仪光路图

（3）采用脉冲锌灯作为光源，其具有较高的可靠性，经过紫外干涉滤光片分离出锌灯 213.9 nm 的单谱线，激发 SO_2 气体分子。UV 级石英透镜使 213.9 nm 的入射光垂直射入荧光池，在光径内与 SO_2 分子作用，并在各个方向均匀发射荧光，聚焦到光电倍增管上。此外，采用透紫外黑玻璃滤光片，性能稳定、耐用，可滤去背景散射光所发生的荧光。

（4）为了得到较好的信噪比，对光电倍增管进行热电制冷，降低光电倍增管的暗电流和噪声，设计上采用载有半导体制冷器件的制冷器，温度控制在恒定点 7℃左右。为了防止 PMT 在低温下结露，制冷器通常置于干燥空气中，加入干燥剂并进行密封，使 PMT 始终工作于干燥状态。

气路部分结构见图 13-3。抽气泵抽吸形成的低真空，通过 5μm 粒子过滤器将不含颗粒物的样气吸进入气口，然后进入碳氢化合物分离器以排除碳氢化合物的干扰。除净碳氢化合物之后，样气进入荧光池，在该处完成 SO_2 的荧光测定。压差流量计控制经荧光池后的样气流量，然后样气与从进气口流入的 1.5L/min（标准）空气混合，并通过活性炭净气器，这一较大气流构成了用于碳氢化合物分离器的吹洗气流，气流通过分离器后经过抽气泵后排出。

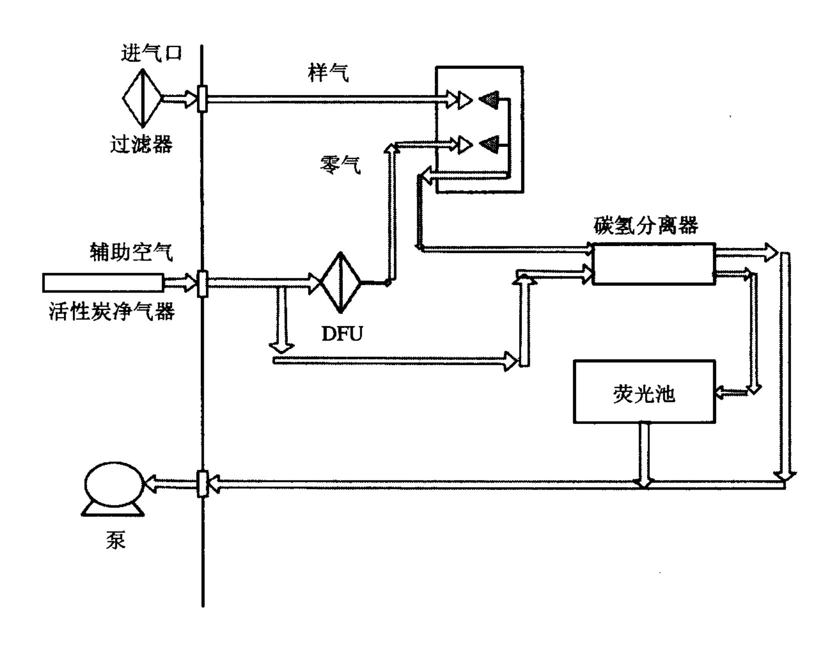


图 13-3　SO_2 气路连接图

仪器需进行校零或校标时，两个电磁阀将零气和标气切换到反应室，子站系统软件的设置，也可对仪器定时、自动进行零点和跨度标定。零气和标气分别连接在仪器背板上的零气、标气接口。

分析仪器的电路部分通过单片微型计算机实现电子学测量和控制，实现微弱信号的检测和放大、自动控制、数据的存储和处理以及电源变换等多项功能。根据可靠性和抗干扰性要求，电路系统分为十大部分：CPU 微处理器、I/O 电路、A/D 转换、光电隔离电路、前置放大电路、电源调整电路、锌灯电源电路、参比检测电路、温度控制电路、信号处理电路。

（1）低噪声前置放大器：二氧化硫分析仪的检测极限基本上取决于探测器和放大器的噪音电平。低噪声的探测器和放大器电路是仪器的关键部分。

（2）系统严格的温度控制措施：仪器的样品池、流量控制单元、光电管等密封单元及机箱内部分别加入温度反馈与控制装置，使各单元器件在工作状态时的温度控制在设定的范围内，用以抑制电子学系统的温漂。

机箱温度控制通过对旋转叶轮泵无刷 DC 电机的线性调节来实现。机箱温度达到 30℃时，风扇启动，风扇速度呈线形递增，机箱温度达到 50℃时，风扇全速运转。

（3）参比检测电路：系统采用参比检测来补偿锌灯光源的瞬时波动，用光电管作为参比检测探测器，同步积分电路，使系统对探测信号和参比信号的积分与锌灯的调制频率同步工作。

（4）系统的电磁兼容性设计和光电隔离系统：系统中模拟电源和数字电源采取光电隔离的措施避免外界及控制信号对数字电路的干扰。

（5）CPU 微处理器：CPU 单片微型计算机系统通过 A/D 转换、键盘输入对信号进行采集、处理、存储，同时对电路进行自动控制（例如：20Hz 调制频率、温度的恒定控制、电磁阀的开启和关闭等），然后再输出到液晶显示屏显示或者上位机显示。

（6）电源调整电路：为了减小信号噪声，将工频 220V 交流电压通过变压、整流、滤波等方式变成电路所需的+5V、+12V、－12V 电源电压。

（7）锌灯电源电路：锌灯电源是由 TL494 开关电源控制器构成的两极开关升压电源，前级是单端升压电源，把 12V DC 电源升压到 50V DC，后级是推挽型升压开关电源，输出 1 500V DC、50 mA 直流电，锌灯电源被系统 20Hz 时钟调制，使锌灯工作在脉冲状态。

（8）流量压力控制：系统实时监测样气压力和抽气气体流量，其数值送信号处理部分进行流量和压力补偿。系统的压力监测采用绝对压力传感器，流量采用节流孔恒流控制，差压传感器检测，当超过报警设置范围时，仪器显示报警状态。该仪器压力范围可在 60～110kPa 内设置，样气流量是 0.5±0.05 L。

分析仪采用传统的荧光光谱学原理对大气中微量 SO_2 分子进行分析检测。SO_2 分子在 200～400 nm 紫外波段有强烈吸收，经这些波长激发后产生荧光发射，发射波长范围在 300～400 nm。发射的荧光强度与 SO_2 分子浓度成比例，因此通过检测荧光强度就可以获得 SO_2 的浓度数值。其反应式如下：

$$SO_2 + h\nu_1 \rightarrow SO_2^* \qquad (\text{I})$$

$$SO_2^* \rightarrow SO_2 + h\nu_1 \qquad (\text{II})$$

在上式的反应中，有分子的碰撞和其他污染物引起的淬灭反应，但影响很小，可以忽略。在过程 I 中反应遵守朗伯特-比尔定律，当 SO_2 浓度很低、激发光程很短时，可以得出 SO_2 荧光反应发出的光强与 SO_2 浓度成正比。

2. 氮氧化物分析仪的结构及原理

TH-2001 型化学发光法氮氧化物分析仪采用高灵敏气相化学发光原理，连续监测环境空气中微量的 NO、NO_2 分子。仪器工作原理示意图见图 13-4。

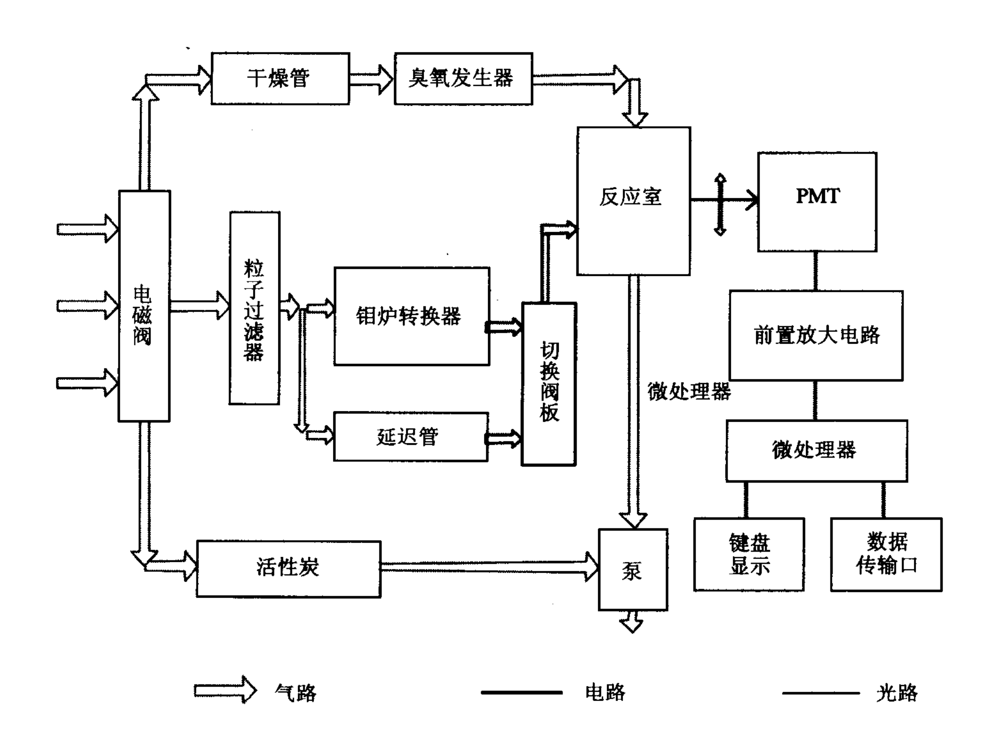


图 13-4　氮氧化物分析仪原理示意图

分析仪光学部分主要由反应室、滤光片和光电倍增管组成。

由于 NO 与臭氧化学发光十分微弱，因此灵敏而稳定的接受信号十分重要。光电倍增管作为主要接受器件，其暗电流与信号的大小相差不大，为了降低噪声、提高信噪比，光电倍增管必须在低温环境下工作。

滤光片主要是消除共存成分的影响，主要表现在消光效应和共存成分的发光所造成的影响，减小反应室的压力，降低因分子碰撞而引起的激发能量移动的频度，可将共存成分的消光效应减到可忽视的程度。为了消除共存成分的发光干扰，可用滤光片滤掉共存成分的发光。如果共存成分的影响可以忽略，则发光强度与测定成分的浓度成正比，实际上从最低检测限到 2 000 mg/m^3 范围内。由于光学系统的非线性响应，发光强度与测定气体浓度呈线性关系，但超过 2 000 mg/m^3 时，发光强度与气体浓度将偏离线性。

臭氧发生器采用无声发电的方法，可以连续而稳定的产生高浓度的臭氧气体进入反应室，与 NO 发生反应后产生荧光。

由于 NO_2 与 O_3 在常压下不能发生化学发光反应，所以不能直接测量 NO_2，但是在大气中 NO_x 包括 NO 和 NO_2，而且 NO_2 是主要的，因此需要转换器将 NO_2 定量的转换成为 NO，然后再与臭氧反应，则测定的是 NO 和 NO_2 总量（NO_x）。NO_2 浓度是 NO_x 和 NO 的差值。对转换器的要求是转换效率和转换的稳定性，仪器采用气-固催化还原反应：

$$NO_2+M \xrightarrow{\triangle} NO+MO$$

M 为固体催化剂，即金属催化剂，反应后生成金属氧化物。

反应的材料、几何形状、样气流量以及反应室与光电倍增管的距离等都是影响反应效率的重要因素，而且化学发光反应与温度、湿度有密切关系，温度高，发光效率也高，因此在反应室设定恒温装置是十分必要的。

氮氧化物的连续性测量是周期性的，一个周期由 3 个过程组成：背景测量、NO 测量、氮氧化物测量。背景测量时，这个周期性过程完全由电磁阀组在气路中的切换来实现，其测量过程中电磁阀的开关状态见表 13-1。

表 13-1　电磁阀的开关状态

测量顺序	电磁阀 1	电磁阀 2	电磁阀 3	电磁阀 4	电磁阀 5
背景测量	关	开	开	关	关
NO 测量	关	开	开	关	开
NO_x 测量	开	关	关	开	开

抽气泵抽吸形成的低真空通过 5 μm 粒子过滤器，将不含颗粒物的样气连续地输送到反应室。样气吸进入气口，然后进入两支分路：一路是样气直接进入反应室与臭氧反应，测量 NO；另一路经过钼炉转换器经过延迟管进入反应室测量总的氮氧化物（空气中的 NO 和钼炉转换器将 NO_2 转换成的 NO）。臭氧直接进入反应室和 NO 反应，测量本底信号。两路气体的切换通过电磁阀组进行。压差流量计控制进入反应室的样气流量，气体反应后经过抽气泵抽取后排出。

仪器需进行校零或校标时，两个电磁阀将零气和标气切换到反应室，子站系统软件的设置也可对仪器定时、自动进行零点和跨度标定。零气和标气分别连接在仪器背板上的零气、标气接口。

仪器气路系统连接示意图见图 13-5。

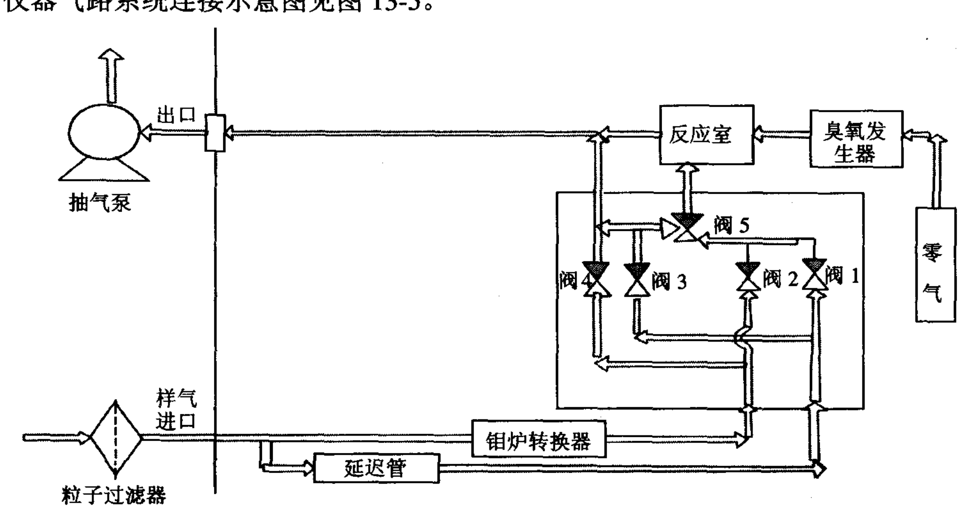


图 13-5　氮氧化物分析仪气路连接示意图

分析仪的电路部分通过单片微型计算机实现电子测量和控制，实现微弱信号检测和放大、自动控制、数据的存储和处理以及电源变换等多项功能。系统中各部件，把电路

系统分为十大部分：CPU 微处理器、I/O 电路、A/D 转换、光电隔离电路、前置放大电路、电源调整电路、温度控制电路、信号处理电路等。

化学发光技术从 20 世纪 70 年代就开始用于大气监测，它具有反应迅速、特异性强、灵敏度高等优点，因此被广泛应用于大气中氮氧化物浓度的测定。

化学发光通常出现在放热的化学反应中，某一过量的能量使得反应物处于激发能态，当它们跃迁回基态的同时，发射出光子。其反应为：

$$NO+O_3 \rightarrow NO_2^*+O_2$$

处在激发态的 NO_2 跃迁回基态时，伴随着光子的发射，发光波长在 600～3 000 nm，在 1 100 nm 附近辐射强度最强。由反应式可以看出，一个 NO 分子和一个臭氧分子形成一个 NO_2 分子，故化学发光反应的强度与样品池内的 NO 浓度成正比，所以，PMT 电流输出与化学发光强度成正比，当反应温度一定、臭氧浓度过量时，发光强度与 NO 的浓度成正比。化学发光仅在臭氧和 NO 间出现，因此，NO_2 的分析要通过把 NO_2 还原为 NO 来实现，利用一组电磁阀切换，使 NO 和 NO_2 样气分时进入反应室，O_3 循环只测得 NO，而 NO_x 循环同时测到 NO 和 NO_2 的总量，NO_2 的浓度可以从 NO_x 信号减去 NO 信号得出，因此连续测定发光强度的变化，可测得 NO 浓度。NO_2 测定是先将 NO_2 还原为 NO，再进行测定。

3. 一氧化碳分析仪的结构及原理

红外吸收法一氧化碳分析仪采用不分光式红外线，其光学系统由光源、光室和检测器三部分组成。其光学系统将连续的红外辐射能量调制成 6.25Hz 断续的辐射，并交替地通过气室的分析室和参比室（气室为单管隔半的双光路气室，参比边密封着不吸收红外线的高纯氮气），最后被检测器接收。

仪器采用胆酸锂热释电检测器，当分析室通入高纯氮气时，检测器交替接收的参比边和分析边红外辐射能量相等，仪器的输出信号为零。当分析室通入待测组分时，检测器所接收的参比信号不变，而分析信号由于分析室中待测组分的吸收而发生变化，于是产生一个与待测组分浓度成正比的输出信号，该微小的电信号通过前置放大器和主放大器经阻抗转换、选频、相敏检波和滤波等环节变成与待测组分浓度成比例的直流信号。

4. 动态气体发生器的结构及原理

动态气体发生器采用精密的质量流量控制来控制钢瓶标准气或其他源气体同稀释零空气的混合比，得到精确的混合气体浓度。

控制稀释气体的质量流量控制器 MFC1 量程为 10 L/min，控制气体的质量控制器 MFC2 量程为 100 ml/min。质量流量控制器采用电子闭环控制方法使其达到精确的流量控制，从而稀释产生精确的校正气体。

CPU 通过下式计算所需的标气流量入稀释气体的流量：

$$C_f = C_b \times \frac{Q}{Q_0 + Q_b} \qquad (13\text{-}1)$$

式中：C_f——稀释气体最终浓度；

C_b——标准气体浓度；

Q_b——稀释气体流量；

Q_0——标准气体流量。

5. 大气颗粒物浓度监测仪的结构及原理

大气颗粒物浓度监测仪采用低能β射线的辐射吸收原理，其监测方法与经典的标准方法——称重法等效。

大气颗粒物浓度监测仪主要包括两部分：颗粒物采集系统及颗粒物浓度检测系统。

颗粒物浓度检测系统是根据β射线吸收原理设计的，理论和实践证明，β射线是一种高速电子流，当它穿透物质后，部分被吸收，导致强度衰减。在一定条件下，其衰减量的大小仅与吸收物质的质量有关，而与吸收物质的其他物化特性（如颗粒物分散度、颜色、光泽、形状等）无关，所以能直接测量大气颗粒物的质量浓度。将强度恒定的β射线源在颗粒物采集前后两次穿过清洁滤纸和采集有颗粒物的滤纸，根据两次β射线被吸收的变化量来求得收集在滤纸上的颗粒物的质量。

β射线穿过吸收物质后，其强度的衰减可由下式描述：

$$I=I_0e^{-K\Delta mT} \tag{13-2}$$

式中：I_0——β源的辐射强度；

I——β源辐射穿过物质后的强度；

ΔmT——吸收物质单位面积总质量，mg/cm²；

K——质量吸收系数。

用盖格计数管作为检测器对β射线通量进行计数，其计数频率的变化可表征β射线强度的变化，表示为：

$$f=f_0e^{-K\Delta mT} \tag{13-3}$$

当β射线穿过单位面积质量为Δm_0的清洁滤纸时，其计数频率变为：

$$f_1=f_0e^{-K\Delta m_0} \tag{13-4}$$

而后开始颗粒物采集，设收集在滤纸上的颗粒物质量为$\Delta m'$时，则吸收物质的总质量为$\Delta m=\Delta m_0+\Delta m'$，此时的计数频率为：

$$f_2=f_0e^{-K(\Delta m_0+\Delta m')} \tag{13-5}$$

利用盖格计数管进行计数，采样前后两次计数的时间相等，则两次计数的总数分别为：

$$N_1=f_1\cdot T_S \tag{13-6}$$

$$N_2=f_2\cdot T_S \tag{13-7}$$

式中：N_1，N_2——计数管的计数总数；

f_1，f_2——计数管的计数频率；

T_S——计数管的计数时间，设置为150s。

由上述公式可导出颗粒物质量的计算公式为：

$$\Delta m=\frac{1}{K}\times\ln\frac{N_1}{N_2} \tag{13-8}$$

由上式可知，测量结果只取决于两次计数的比值和质量吸收系数，与β源的原始强度无关，系数K由β源和检测器的相对位置和特性决定，与其他因素关系不大。

颗粒物采集系统由采样入口装置、样品收集纸带、采样泵、流量测量和控制、压力和温度测量及微电脑控制部分组成。主要是控制监测仪的恒流采样及采气标况体积的累

计计算。

采样时，环境大气进入采样入口，流经滤纸时颗粒物沉积下来，在滤纸上形成一个面积为 $1cm^2$ 的样品斑点。

采气标况体积的计算公式为：

$$V_{nd}=Q\cdot N\cdot\frac{273}{273+t}\cdot\frac{P}{101.325} \tag{13-9}$$

式中：V_{nd}——采气标况体积，L；

Q——采样泵的采气流量，L/ min；

N——采气时间，min；

t——滤纸后气路中的温度，℃；

P——现场环境大气压，kPa。

可得：

$$C=\frac{\Delta m}{V_{nd}}=\frac{1}{K}\cdot\ln\frac{N_1}{N_2}\cdot\frac{1}{Q\cdot N}\cdot\frac{273+t}{273}\cdot\frac{101.325}{P}\times10^3 \tag{13-10}$$

式中：C——颗粒物浓度，mg/m^2。

6. 零空气发生器的结构及原理

零空气发生器是提供不含待测组分的纯净、干燥空气的一种配套仪器。它可以有效地滤除空气中的水分和 SO_2、O_3、CO_2、NO、NO_2 等气体，主要用于空气自动监测系统的零点标定及样气配制（见图 13-6）。

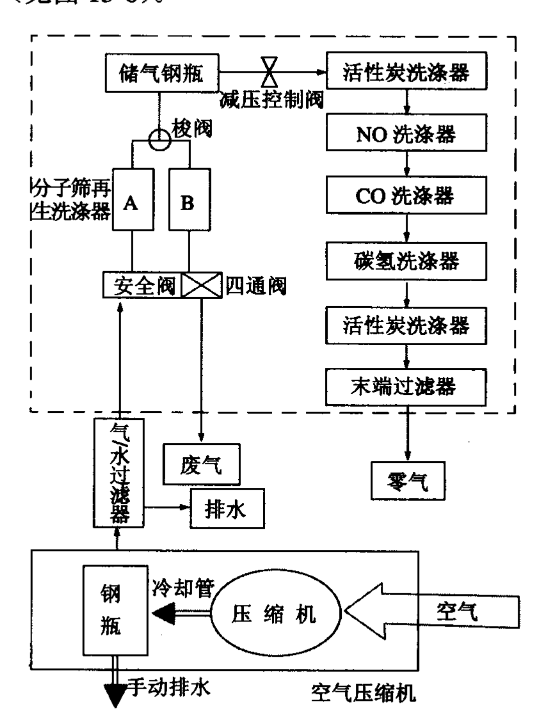


图 13-6 零空气发生器原理结构示意图

空气压缩机吸入洁净空气，压缩后经过冷却器冷却，温度降低，空气将过饱和。湿空气经过气/水分离过滤器，水分经过电磁排水阀排出，不完全干燥空气经过安全阀进入分子筛再生洗涤器除去所剩下的水分。

再生洗涤器主要包括两个平行的分子筛筒，一个用以洗涤空气，另一个用以再生，两个分子筛筒通过梭阀和四通阀交替进行。干燥空气经过单向阀进入钢瓶，经钢瓶出来的空气由减压阀控制输出压力为0.2MPa，进入气体洗涤器。

再生洗涤器的工作原理：两位四通电磁阀引导高压空气至两分子筛中的一筒，另一筒通大气。空气经过第一筒时，由分子筛吸收了所有的水分，同时，一部分干燥空气由往复式梭阀出口处倒过来进入第二筒分子筛，空气膨胀后，体积增大，相对湿度降低，从而使少量的干燥清洗空气从第二筒分子筛中带走水分，而从第一筒分子筛出来的大部分空气通过单向阀被引导至钢瓶。

活性炭先除去空气中的 SO_2、O_3、CO_2、NO_2、CO_2 等气体，再由 NO 洗涤器将 NO 氧化为 NO_2，CO 洗涤器将 CO 氧化为 CO_2，碳氢洗涤器将碳氢化合物氧化为 CO_2，再经过活性炭去除空气中剩余的 SO_2、O_2、CO_2、NO、NO_2 等气体，最后经过末端过滤器除去零气中的细小颗粒后输出。

空气自动开关用于检测储气钢瓶内的压力，仪器设定为 0.6MPa 左右时关闭压缩机，当压力下降到 0.5MPa 左右时空气开关闭合，压缩机重新启动。

四通阀周期性的触发开关、两分子筛周期性的交换作用，确保水分全部去除。

减压阀的作用是提供稳定的零气输出，与校准仪连接，设定压力为 0.2MPa，如需要调节，将减压阀调节旋钮推拉式的锁定卡箍拉出，调节后将其嵌入，以防止在振动中旋钮旋转。

零气发生器的所有功能都由控制板 CPU 控制，控制板连接着压缩机、四通阀、排水电磁阀。

控制板提供以下功能：按程序完成空压机排水控制二通电磁阀的操作；以准确的时间周期性的触发再生洗涤器的四通阀；显示排气压力；控制零气发生器的自动开关，当选择开时，空压机开始排气，四通阀和排水电磁阀开始工作。

7. 系统校准方法

二氧化硫分析仪校准方法

紫外荧光法二氧化硫分析仪作为精密测量仪器，为了保证仪器的测量精度和数据的真实有效，必须定期用经过计量的 SO_2 标准气体源进行校准。仪器在正常工作时需要定期的进行零点标度点校准；当仪器经过运输、检修或仪器的内部主要零部件性能发生变化时，需对仪器进行重新校准。常用的有两点校准法（零点校准和跨度校准）和多点校准法，通常采取两点校准。

下列步骤用以判别仪器是否需要校准：

（1）将零气通入仪器，待稳定后开始记录数据，计算零点漂移。

计算 24h 零点漂移（ZD）由下面公式可得：

$$ZD_{24h}=Z_n-Z_{n-1} \tag{13-11}$$

式中：Z_{n-1}——前一天的零点值；

Z_n——第 n 天的测试值。

（2）计算满量程漂移：分别向仪器通以满量程 20%、80%浓度的 SO_2 标准气体，计算 24h 跨度漂移（*USD*），按下述公式计算：

$$USD_n(\%)=\frac{S_n-S_{n-1}}{S_{n-1}}\times100\% \quad (13\text{-}12)$$

式中：S_n——跨度测量值；

S_{n-1}——前一天的测量值；

n——测量天数。

（3）响应时间 RT_{95}：将已知浓度的标准气体通入仪器，记录其上升至该浓度 95%时所需的时间；再通入零气，记录其下降至该浓度的 95%时所需的时间，两值均应小于 5 min。

（4）精密度的计算：按下列公式计算每天测试的精密度。

①满量程 20%处的精密度 PP_{20}：

$$PP_{20}=\sqrt{\frac{1}{5}\left[\sum_{i=1}^{6}P_i^2-\frac{1}{6}\left(\sum_{i=1}^{6}P_i\right)^2\right]} \quad (13\text{-}13)$$

式中：i——测量天数；

P_i——每天的测量结果。

②满量程 80%处的精密度 PP_{80}：

$$PP_{80}=\sqrt{\frac{1}{5}\left[\sum_{i=7}^{12}P_i^2-\frac{1}{6}\left(\sum_{i=7}^{12}P_i\right)^2\right]} \quad (13\text{-}14)$$

（5）计算出零点和跨度漂移后，可根据表 13-2 中的国家环保总局公布的标准或有关规定对仪器做出相应的处理。

表 13-2　仪器的相关处理

性能变化	变化指标	处理方式
零点漂移	≤±5ppb（24h）	不用调节仪器
	＞±5ppb（24h）	仪器应校准或维修
跨度漂移	≤±5ppb（满量程 20%）/24h	不用调节仪器
	≤±10ppb（满量程 80%）/24h	
	＞±5ppb（满量程 20%）/24h	仪器应校准或维修
	＞±10ppb（满量程 80%）/24h	
精密度	≤±5ppb（满量程 20%）/24h	不用调节仪器
	≤±10ppb（满量程 80%）/24h	
	＞±5ppb（满量程 20%）/24h	仪器应校准或维修
	＞±10ppb（满量程 80%）/24h	
响应时间	≤5min	不用调节仪器
	＞5min	仪器应校准或维修

二氧化硫分析仪的校准原理为使用气态标准物质（即二氧化硫标准钢瓶气体或硫渗透管），用零空气按一定比例稀释，从而获得所需的各种标定浓度，利用配气系统配出已知浓度的气体，通入被测仪器内，使它的输出响应与所配的标准气体的浓度一致，从而对零点和跨度进行标定。

两点校准即指零点和跨度点校准，其步骤为：

①向被校准仪器通入零气，记录响应值，计算零点漂移量；

②向被校准仪器通以满量程的 75%～90%浓度值范围内的 SO_2 标准气体，待仪器稳定后，记录有效数据并计算跨度漂移量；

③计算出零点和跨度漂移量，对仪器分别进行零点和跨度的校准。

多点校准，即多种浓度的标准气体经检验完全合格后，分别以满量程的 0、10%、30%、50%、70%、90%的浓度值通入被测仪器，待各点稳定后，分别记录各点的响应值、测量值等参数。经过有关公式计算出，各测点的浓度值，然后用最小二乘法绘制仪器的校准曲线，通过对仪器的校准曲线进行评价，可以判断仪器的工作情况。校准曲线的截距反应了仪器的零点漂移情况，斜率反应了仪器的线性指标，相关系数反应了所得直线与各校准数据点的吻合程度。

对仪器进行校准，首先应建立稳定可靠的气体校准源，然后选择适当的校准源与分析仪器连接，用校准源气体校准仪器。

①调整校准系统，将零气输送至输出总管，气体连续输出总管的流量必须超过分析器的总需求量，超出的流量应达 0.25L/min 以上，保证不被吸入总管管道。

②调节零空气及来自标准 SO_2 气体流量，以提供大约比总管上总需求量多 0.25L/min（标准）的气体流量，从而杜绝空气被吸入总管道（可由以下的公式算出）。

$$C_{OUT}=\frac{C_{STD}\times Q_{SO_2}}{Q_D+Q_{SO_2}} \tag{13-15}$$

式中：C_{OUT}——在输出总管上已稀释的 SO_2 浓度，ppm；

C_{STD}——稀释的 SO_2 浓度，ppm；

Q_{SO_2}——在 25℃，标准大气压条件下，校正过的 SO_2 标气流率，L/min（标准）；

Q_D——在 25℃，标准大气压条件下，校正过的空气流率，L/min（标准）。

③通过降低 Q_{SO_2} 或增高 Q_D，可制出几种不同浓度的气体，对制出的每种浓度的气体，应用上式计算出 SO_2 浓度，记录该浓度及分析仪器的响应，绘制分析仪器响应对应 SO_2 浓度的关系曲线，并画出或计算出校准曲线，对仪器进行校准。

采用渗透装置方法校准的原理是在渗透装置中，易稀释的气体会在惰性容器内被浓缩，从容器里溢出的气体溶入并通过聚合物器壁渗出，其流率视温度而定。在恒温下，气体流率可在整个已知周期内，借助于渗透装置的失重分析测定。在校准过程中，用各种流率的零空气稀释来自 SO_2 渗透装置里的渗出气体，可动态的配制出已知浓度的 SO_2 源。渗透系统采用了一个恒温室，控温罩内置 SO_2 渗透装置，应用纯净干燥的零空气或氮气吹洗恒温室。

作为 SO_2 标准源，温度控制主要影响到所采用的渗透装置，温度变化约 0.5℃，渗透率就会变化 4%，因此必须将装置的温度变化保持在±0.1℃范围内，这一点极为重要，并

且在装置的使用过程中还应密切监控。

①装置如图 13-7 所示。

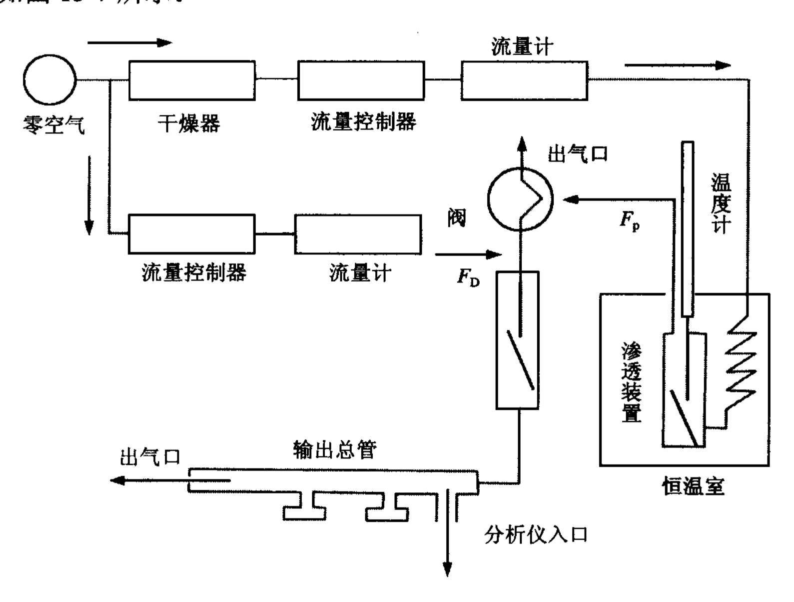


图 13-7 渗透系统装置图

②程序：遵循前面钢瓶气体稀释的方法，按照同样的步骤，用渗透系统配制所需浓度的 SO_2。从渗透装置被用作校准源时，可按照下列公式计算：

$$C_{OUT}=\frac{P\times K_M}{F_D+F_P} \tag{13-16}$$

式中：C_{OUT}——总流率内的束流浓度；

F_D+F_P——流经混合室后的气体总流率 ；

K_M——流量浓度；

P——渗透率。

对被测仪器进行校准时，一般可遵循以下步骤进行：

连接各仪器间的气路系统，并确保其气路系统密封完好；

开启动态校准仪、零气发生器及被测仪器，待仪器稳定后进行；

各仪器排气口均应加活性炭过滤后排出室外，确保废气安全排出。

氮氧化物分析仪校准方法

为了保证化学发光法氮氧化物分析仪的测量精度和数据的真实有效，必须定期用经过计量的 NO 或 NO_2 标准气体源进行校准。仪器在正常工作时需要定期进行零点标度点校准；当仪器经过运输、检修或仪器的内部主要零部件性能发生变化时，需对仪器进行重新校准。常用的有两点校准法（零点校准和跨度校准）和多点校准法，通常采取两点校准法。

下列步骤判别仪器是否需要校准：

（1）将零气通入仪器，待稳定后开始记录数据，计算零点漂移。

计算 24 h 点漂移由式（13-11）可得。

（2）计算满量程漂移：分别往仪器通以满量程 20%、80%浓度的 NO 或标准气体，

计算 24h 跨度漂移（*USD*），由式（13-12）计算。

（3）响应时间 RT_{95}：将已知浓度的标准气体通入仪器，记录其上升至该浓度 95%时所需的时间，再通入零气，记录其下降至该浓度的 95%时所需的时间均应小于 5min。

（4）精密度的计算：

①满量程 20%处的精密度 PP_{20} 由式（13-13）计算可得。

②满量程 80%处的精密度 PP_{80} 由式（13-14）计算可得。

（5）转换效率的测定：将满量程浓度 80%的二氧化氮标准气体通入被测仪器中，待仪器稳定后，记录二氧化氮的读数 C_i，再通入零气；将此过程重复 3 次，按下列公式计算：

$$\bar{\eta}=\frac{\sum_{i=1}^{3}C_i}{3\times C_0}\times 100\% \qquad (13\text{-}17)$$

式中：C_0——已知二氧化氮浓度；

C_i——二氧化氮测量浓度。

（6）计算出零点和跨度漂移后，可根据表 13-3 中的有关标准或规定对仪器作出相应的处理。

两点校准——零点和跨度点校准：

①向被测仪器通入零气，记录响应值，计算零点漂移；

②向被测仪器通以满量程的 75%～90%浓度值的标气，计算跨点漂移；

③计算出零点和跨度漂移，根据相关要求对仪器作出相应处理见表 13-3。

表 13-3　SO_2 分析仪的相关处理

性能变化	变化指标	处理方式
零点漂移	≤±5ppb（24h）	不用调节仪器
	＞±5ppb（24h）	仪器应校准或维修
跨度漂移	≤±5ppb（满量程 20%）/24h	不用调节仪器
	≤±10ppb（满量程 80%）/24h	
	＞±5ppb（满量程 20%）/24h	仪器应校准或维修
	＞±10ppb（满量程 80%）/24h	
精密度	≤±5ppb（满量程 20%）/24h	不用调节仪器
	≤±10ppb（满量程 80%）/24h	
	＞±5ppb（满量程 20%）/24h	仪器应校准或维修
	＞±10ppb（满量程 80%）/24h	
响应时间	≤120 s	不用调节仪器
	＞120 s	仪器应校准或维修
转换效率	≥98%	不用调节仪器
	＜98%	仪器应校准或维修

多点校准：

在确保多气体校准经检验仪器性能完全合格的情况下，向监测仪器分别通满量程的

0、10%、35%、50%、75%、90%浓度值的标气，待各点稳定后，分别记录各点的响应值，然后用最小二乘法绘制仪器的校准曲线，通过对仪器的校准曲线可以进行评价，可以判断仪器的工作情况，校准曲线的截距反映了仪器的零点漂移情况，斜率反映了仪器的线性指标，相关系数反映了所得直线与各校准数据点的吻合程度。

采用钢瓶气体稀释法应注意：

①流量控制器用于调节和控制流率，流率控制精度应在±1%以内。

②经校准合格的流量计应能测定、监控流率，准确度应达±2%以上。

③标准气瓶的压力调节器必须具有不与 NO 起化学反应的隔膜，并适宜于压力的传输。

④输出总管应具有足够的直径，保证分析仪器的轻微压降。系统必须设有一个通气口，以保证总管处的压力，并有足够的进口流量，以防止周围的空气进入。

采用渗透装置法在渗透装置中，易稀释的气体会在惰性容器内被浓缩，从容器里溢出的气体溶入并通过聚合物器壁渗出，其流率视温度而定。在恒温下，气体流率可在整个已知周期内，借助于渗透装置的失重分析测定。在校准过程中，用各种流率的零空气稀释来自 NO_2 渗透装置里的渗出气体，可动态的配制出已知浓度的 NO_2 标准气体源。整个渗透系统采用恒温室控制系统温度，控温罩内置 NO_2 渗透装置。

作为渗透校准装置，温度的控制效果会直接影响渗透浓度。经测定，温度变化约 0.5℃，渗透率就会变化 4%。因此，将温度变化控制在±0.1℃范围内是极为重要的，并且在渗透装置的使用过程中还应密切监控。

参照钢瓶气体稀释的方法，可采取同样的步骤，用渗透系统配制出所需浓度的 NO_2。从渗透装置被用作校准源时，可按照下列公式计算：

$$C_{OUT}=\frac{P\times K_M}{F_D+F_P} \tag{13-18}$$

式中：C_{OUT}——NO 总流率内的束流浓度；

F_D+F_P——流经混合室后的气体总流率；

K_M——流量浓度；

P——渗透率。

一氧化碳分析仪校准方法

下列步骤判别仪器是否需要校准：

（1）将零气通入仪器，待稳定后开始记录数据，计算零点漂移。

计算 24h 零点漂移由式（13-11）可得。

（2）计算满量程漂移。分别往仪器通以满量程 20%、80%浓度的 CO 标准气体，根据式（13-12）计算 24h 跨度漂移（USD)。

（3）响应时间 RT_{95}：将已知浓度的标准气体通入仪器，记录其上升至该浓度 95%时所需的时间；再通入零气，记录其下降至该浓度的 95%时所需的时间均应小于 4min。

（4）精密度的计算：

①根据式（13-13）计算满量程 20%处的精密度 PP_{20}。

②根据式（13-14）计算满量程 80%处的精密度 PP_{80}。

（5）计算出零点和跨度漂移后，可根据表 13-4 中的国家环保总局标准或有关规定对仪器作出相应的处理。

表 13-4　一氧化碳分析仪的相关处理

性能变化	变化指标	处理方式
零点漂移	≤±1ppb（24h）	不用调节仪器
	＞±1ppb（24h）	仪器应校准或维修
跨度漂移	≤±1ppb（满量程 20%）/24h	不用调节仪器
	≤±1ppb（满量程 80%）/24h	
	＞±1ppb（满量程 20%）/24h	仪器应校准或维修
	＞±1ppb（满量程 80%）/24h	
精密度	≤±0.5ppb（满量程 20%）/24h	不用调节仪器
	≤±0.5ppb（满量程 80%）/24h	
	＞±0.5ppb（满量程 20%）/24h	仪器应校准或维修
	＞±0.5ppb（满量程 80%）/24h	
响应时间	≤4min	不用调节仪器
	＞4min	仪器应校准或维修

两点校准——零点和跨度点校准：

①向被校准仪器通入零气，记录响应值，计算零点漂移量；

②向被校准仪器通以满量程的 75%～90%浓度值范围内的 CO 标准气体，待仪器稳定后，记录有效数据并计算跨度漂移量；

③计算出零点和跨度漂移量，对仪器分别进行零点和跨度的校准。

多点校准：

多种浓度的标准气体经检验完全合格后，分别以满量程的 0、10%、30%、50%、70%、90%的浓度值通入被测仪器，待各点稳定后，分别记录各点的响应值、测量值等参数。经过有关公式计算出，各测点的浓度值，然后用最小二乘法绘制仪器的校准曲线，通过对仪器的校准曲线进行评价，可以判断仪器的工作情况。校准曲线的截距反应了仪器的零点漂移情况，斜率反应了仪器的线性指标，相关系数反应了所得直线与各校准数据点的吻合程度。

校准步骤：

①调整校准系统，将零气输送至输出总管，气体连续输出总管的流量必须超过分析器的总需求量，超出的流量应达 0.25L/min 以上，保证不被吸入总管管道。

②调节零空气及来自标准 CO 气体流量，以提供大约比总管上总需求量多 0.25L/min（标准）的气体流量，从而杜绝空气被吸入总管道（可由以下的公式算出）。

$$C_{OUT}=\frac{C_{STD}\times F_{CO}}{F_D+F_{CO}} \tag{13-19}$$

式中：C_{OUT}——在输出总管上已稀释的浓度，ppm；

C_{STD}——稀释的 CO 浓度，ppm；

F_{CO}——在 25℃，标准大气压条件下，校正过的 CO 标气流率，L/min（标准）；

F_D——在 25℃，标准大气压条件下，校正过的空气流率，L/min（标准）。

③通过降低 F_{CO} 或增高 F_D 可制出几种不同浓度的气体，对制出的每种浓度的气体，应用上式计算出 CO 浓度，记录该浓度及分析仪器的响应，绘制分析仪器响应对应 CO 浓度的关系曲线，并画出或计算出校准曲线，对仪器进行校准。

8. 系统的维护与常见问题处理

二氧化硫分析仪

紫外荧光法二氧化硫分析仪运行期间，为了保证其能长时间工作在最佳状态，延长其使用寿命，对有关零部件需要定期进行维护、保养，包括更换和清洗零部件、检查和排除故障。

（1）更换粒子过滤器的滤膜：

肮脏的粒子会吸收 SO_2，增大气路阻力，影响抽气流量，致使测量的读数低于实际值，甚至造成严重的监测异常问题，如响应慢、数据低、不能校标等，并污染仪器气路、反应室等。因此，一般情况下，每隔 7～10d 应检查粒子过滤器是否被阻塞、污染，观察滤膜上吸附粉尘后变黑的程度，也可以根据实际情况（如周围环境的突然变化、污染源的发生、气候干燥等自然、人为因素）更换滤膜。

仪器在初始运行时，应每隔一周检查粒子过滤器的污染情况，记录维护工作中的周期，以便在以后的维护工作中科学地制定保养、维护周期。

更换方法：更换滤膜时，先拧下过滤器顶盖，取下密封圈，再取下压盖，然后取下滤膜。取下密封圈后，应仔细观察有无破损或变形，如影响其密封，应更换密封圈。用浓度为 95%以上的酒精将过滤器表面擦拭干净（注意：不能用酒精擦拭密封圈或滤膜），待其干燥后，换上一张洁净的滤膜，再按原样装上过滤器。安装完毕后，应开启抽气泵，用 0～2L 转子流量计串入气路中间，堵住流量入口，观察其气密性是否完好（如图 13-8 所示）。

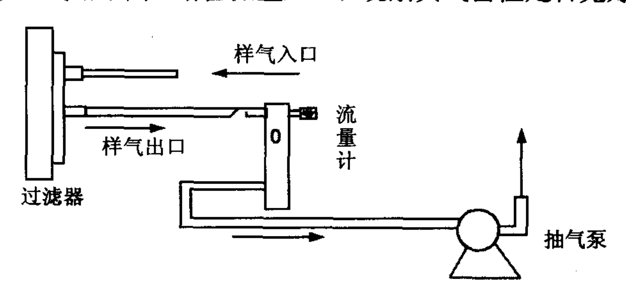


图 13-8 检查气密性流路示意图

（2）更换零气涤除器：

零气涤除器可以整体更换，也可以只更换筒内的活性炭材料。

具体步骤如下：

①取出涤除器，拧开顶盖，取出毡垫，将筒内物质倒出；

②检查上下毡是否阻塞，必要时更换；

③更换活性炭；

④安放毡垫，拧上筒盖，确保筒盖中 O 形圈完好，安装正确。

零气涤除器外型示意图如图 13-9 所示。

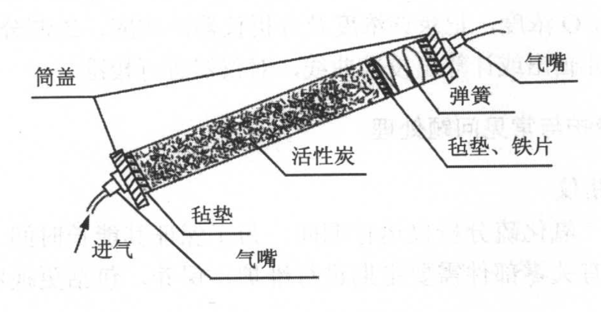


图 13-9　零气涤除器外型示意图

（3）气路系统的清洗和检漏：

气路中颗粒物的污染会影响仪器的响应时间及精密度等，应定期检查气路是否完好、清洁，必要时应进行清洗。同时，也应检查气路是否破裂和磨损，必要时应及时更换。

清洗气路时，用高纯氮或合适的零气洗净即可。

气体的检漏有两种方法，第一种是真空方法，这种方法虽然简单但不能确定渗漏的位置；另一种方法是在不具备专用检漏工具时常用的方法——压力法，通过涂抹皂液就可以找出漏气的位置。

（4）漏光检查：

输入零气，待仪器稳定后，打开机箱，用强光手电筒或手提白炽灯对准反应室、光电倍增管接收区域及所有连接点照射，数秒钟后，观察荧光模拟电压的显示值，如有急速上升的趋势，应逐点反复检查，并调节光强和位置，找出漏光的位置并密封。

（5）清洗限流孔和限流孔过滤器：

仪器样气流速为恒定流量，流量恒定的主要部件是限流孔。因此，为确保其工作正常，需定期进行清洗。清洗步骤如下：

①关闭仪器电源开关，打开机箱。

②从反应室多支路部件上取下垂直接头。

③取出其中的过滤器、O 形圈、限流孔，检查其是否阻塞，并进行清洗或更换过滤器。

④在抽气泵与限流孔中间串入 0～2L 转子流量计检查限流孔是否通畅，若不通畅可用甲醇、超声波清洗机进行清洗。

⑤检查 O 形圈是否变形，如影响密封应及时更换。

⑥安装限流孔时的先后顺序是：O 形圈—限流孔（宝石末端向上）—O 形圈—过滤器。

⑦安装接头时，应在螺纹处缠绕数圈聚四氟乙烯生料带，使其密封。

（6）反应室部件的清洗：

反应室过脏会造成高噪音，不能校零或校标、高散射或慢响应。仪器长时间工作，每隔半年或遇故障时需清洗反应室及其各组成部件。

在清洗反应室时应特别注意，应该用不起毛的布沾去离子水擦拭反应室，擦拭干净后再用不起毛的布擦干或自然晾干。擦拭过程中必须确保反应室内壁、各光学镜片无纤维屑。

确认反应室各部件完好无损后再按原样安装。维护人员在安装时，应检查各密封件是否变形或损坏，必要时应进行更换。

（7）常见故障及其排除：

1）机箱温度报警：

原因：①信号板上温度传感器（LM35）工作不正常；
②机箱温度过高，风机没工作。

处理：①更换 LM35；
②检查风机，维修或更换。

2）反应室温度报警：

原因：①加热棒坏；
②加热控制电路坏；
③温度传感器坏。

处理：①测量加热棒电阻值，若开路则更换；
②若被测温度低于 50℃时，测量加热控制电路 PP30 第 1、2 脚输出电压应为 10V 以上，否则检查加热控制电路；
③将热敏电阻与电路断开，将万用表放在 200k 挡测量其电阻值，如电阻值为无穷大应更换。

3）PMT 温度报警：

原因：①温度控制电路坏；
②半导体制冷片坏；
③温度传感器坏。

处理：①若被测温度高于 7℃时，用万用表测量 PMT 控制电路——电路板 PP31 第 1、2 脚间的电压应为 10V 以上，否则检查温度控制电路；
②将半导体制冷片引线端子一端与电路断开，将万用表放在 200Ω 挡测量其电阻值应在 6Ω 左右，若为无穷大时应更换；
③将热敏电阻一端断开，将万用表放到 200k 电阻挡测量其电阻值，若为无穷大则更换。

4）高压报警：

原因：①高压电源板上采样电阻坏；
②高压电源坏。

处理：①将高压电源板上 10M 一端断开，测量其阻值，若为无穷大则更换；
②按要求测量高压电源输出电压，若无电压输出则更换。

5）流量报警：

原因：①气路部分漏气；
②抽气泵坏；
③流量传感器坏。

处理：①开启抽气泵，用 0～2L 转子流量计逐级检查气路是否有漏气现象，并及时密封或更换；
②开启抽气泵，用 0～10L 转子流量计检查抽气泵工作是否正常，然后接入负压表，检查其负压是否正常，如有异常现象，应进行维修或更换；
③可采用代换法，将一工作正常的流量传感器换上，观察其流量是否正常，如果正常，说明流量传感器坏。

6）压力报警：

原因：①滤膜过脏；
②气路堵塞；
③压力传感器坏。

处理：①更换滤膜；
②逐级检查气路、导气管是否有堵、折现象；
③采取替换法，将一工作正常的压力传感器换上，如果工作正常说明压力传感器坏。

7）灯电流报警：

原因：①数字电位器 X9C103 坏；
②锌灯电源板出现故障。

处理：①用万用表放到 DC 20V 挡测量 X9C103 第 5 脚对地电压应为 3.4V 左右，如果输出为 1V 或更低，且调节无效则说明其已损坏，应进行更换处理；
②用示波器测量锌灯电源板取样信号、20Hz 调制信号，其幅值应为 2V 左右，并逐级检查。

8）锌灯模拟电压报警：

原因：①光电二极管坏；
②锌灯没工作。

处理：①更换光电二极管；
②检查锌灯工作是否正常。

9）荧光零点电压过高：

原因：①气路系统漏气；
②前置板出现故障；
③反应室和光路系统污染；
④光路系统漏光；
⑤校准错误。

处理：①用 0～2L 转子流量计检查气路工作是否正常；
②用示波器测量置板输出信号是否正常；
③清洗反应室和光路系统；
④用白炽灯各光路部件；
⑤重新校准。

10）校零和校标时不稳定：

原因：①气路系统漏气；
②UV 灯输出不稳定；
③采样管或样气过滤器脏；
④气源不稳定；
⑤采样排气管太短，使得室内混入标气；
⑥反应室温度不稳定；
⑦样气限流孔堵塞；
⑧进气管太短。

处理：①检查气路系统；
②检查锌灯电源电路或换灯；
③清洗采样管或更换滤膜；
④检查零气源和标气源；
⑤加长排气管；
⑥检查反应室温控系统；
⑦用甲醇和超声波清洗机清洗或更换；
⑧样气进气管长度至少应有 38.1 cm（15 in）。

11）锌灯电压持续下降：

原因：锌灯老化，几个月以后就会出现下降趋势或趋向稳定，一般第一个90天下降30%，然后下降开始减慢，直到最后用尽，一般2～3年。

处理：调节锌灯安装位置（一般在出产时已调至灯峰最优输出位置）或更换锌灯。

氮氧化物分析仪

常见故障及其排除：

1）机箱温度报警：

原因：①信号板上温度传感器（LM35）工作不正常；②机箱温度过高，风机没工作。

处理：①更换LM35；②检查风机，维修或更换。

2）反应室温度报警：

原因：①加热棒坏；②加热控制电路坏；③温度传感器坏。

处理：①测量加热棒电阻值，若开路则更换；②若被测温度低于50℃时，测量加热控制电路PP30第1、2脚输出电压应为10V以上，否则检查加热控制电路；③将热敏电阻与电路断开，将万用表放在200k挡测量其电阻值，如电阻值为无穷大应更换。

3）PMT温度报警：

原因：①温度控制电路坏；②半导体制冷片坏；③温度传感器坏。

处理：①若被测温度高于7℃时，用万用表测量PMT控制电路——电路板PP31第1、2脚间的电压应为10V以上，否则检查温度控制电路；②将半导体制冷片引线端子一端与电路断开，将万用表放在200Ω挡测量其电阻值应在6Ω左右，若为无穷大时应更换；③将热敏电阻一端断开，将万用表放到200k电阻挡测量其电阻值，若为无穷大则更换。

4）高压报警：

原因：①高压电源板上采样电阻坏；②高压电源坏。

处理：①将高压电源板上10M一端断开，测量其阻值，若为无穷大则更换；②按要求测量高压电源输出电压，若无电压输出则更换。

5）流量报警：

原因：①气路部分漏气；
②抽气泵坏；
③流量传感器坏。

处理：①开启抽气泵，用 0～2L 转子流量计逐级检查气路是否有漏气现象，并及时密封或更换；
②开启抽气泵，用 0～10L 转子流量计检查抽气泵工作是否正常，然后接入负压表，检查其负压是否正常；如有异常现象，应进行维修或更换；
③可采用代换法，将一工作正常的流量传感器换上，观察其流量是否正常，如果正常，说明流量传感器坏。

6）压力报警：

原因：①滤膜过脏；
②气路堵塞；
③压力传感器坏。

处理：①更换滤膜；
②逐级检查气路、导气管是否有堵、折现象；
③采取替换法，将一工作正常的压力传感器换上，如果工作正常说明压力传感器坏。

7）预热温度报警：可采取与反应室温度同样的处理方法处理。

8）转换器温度报警：

原因：①控制电路坏；
②加热棒坏；
③温度传感器坏。

处理：①用万用表测量输出电压是否为 12V，如果没有应检查控制电路工作是否正常；
②将加热棒与电路断开，用万用表测量其电阻值；
③采取代换法更换一只工作正常的热电耦，若工作正常即可。

9）背景零点电压过高：

原因：①气路系统漏气；
②前置板出现故障；
③反应室和光路系统污染；
④光路系统漏光；
⑤校准错误。

处理：①用 0～2L 转子流量计检查气路工作是否正常；
②用示波器测量前置板输出信号是否正常；
③清洗反应室和光路系统；
④用白炽灯检测各光路部件；
⑤重新校准。

10）校零和校标时不稳定：

原因：①气路系统漏气；
②臭氧输出不稳定；
③采样管或样气过滤器脏；
④气源不稳定；

处理：①检查气路系统；
②检查臭氧发生器；
③清洗采样管或更换滤膜；
④检查零气源和标气源；

⑤采样排气管太短，使得室内气体混入标气；	⑤加长排气管；
⑥反应室温度不稳定；	⑥检查反应室温控系统；
⑦样气限流孔堵塞；	⑦用甲醇和超声波清洗机清洗或更换；
⑧进气管太短。	⑧样气进气管长度至少应有 38.1 cm（15 in）。

13.1.2 LGH-01 型空气质量自动监测系统

1. 系统概述

DOAS 利用光学差分吸收光谱法（DOAS，Differential Optical Absorption Spectroscopy）通过分析污染气体对环境空气中的 SO_2、NO_2 等的吸收光谱来反演污染物的浓度。

系统由长光程空气质量自动监测仪（简称 DOAS）、可吸入颗粒物自动监测仪（简称 PM_{10}）、环境监测气象仪及数据处理与分析软件（简称中心站软件）四部分组成。

2. DOAS 的基本原理

气体分子具有各自的光谱吸收特性，气体在大气中的吸收服从比尔定律：

$$I = I_0 \exp\{-L \cdot \sigma \cdot C\} \tag{13-20}$$

式中：I_0——光源发出的起始光强；

I——经过 L 距离传输后的光强；

σ——气体的吸收截面；

C——测量气体的浓度。

σ 可以从已知的文献中查到，这样 C 就可以通过实验中测量并计算得到：

$$C = \ln\{I_0 / I\} / L\sigma \tag{13-21}$$

DOAS 是远程传感设备用来确定一段距离（200～1 000 m）的气体污染的平均浓度的装置。此装置主要以空气中的痕量污染成分对紫外及可见光波段的特征吸收光谱为基础，通过特征吸收光谱鉴别污染物气体的类型和浓度。由于每种气体都具有自己独特的吸收谱线，因此在一束通过环境空气的光中，可同时得到多种气体的特征吸收光谱，通过光谱分析仪和计算机可分离出每种气体的特征吸收光谱，对每种气体的特征吸收光谱用计算机进行处理，可快速实时得到所监测污染物的监测结果，从而实现了大气环境污染的完全非接触在线自动监测。该技术不需要抽取样品，避免了由于采样带来的不准确性，可真实反映大气的污染情况。

气体的吸收截面如图 13-10 所示，据此选取一些特征波段（如表 13-5 所示）对其进行测量便可得到浓度。测量以表 13-5 所列波长为中心的几个纳米的光谱吸收情况，经与标准吸收谱进行比较，便可得到所测气体的浓度。若要扩展监测种类，只需将污染气体的标准吸收光谱输入数据库即可，无需对硬件进行更新。

表 13-5　气体测量的参考波长

主要气体		参考波长/nm
二氧化硫	SO_2	300
臭氧	O_3	325
二氧化氮	NO_2	427

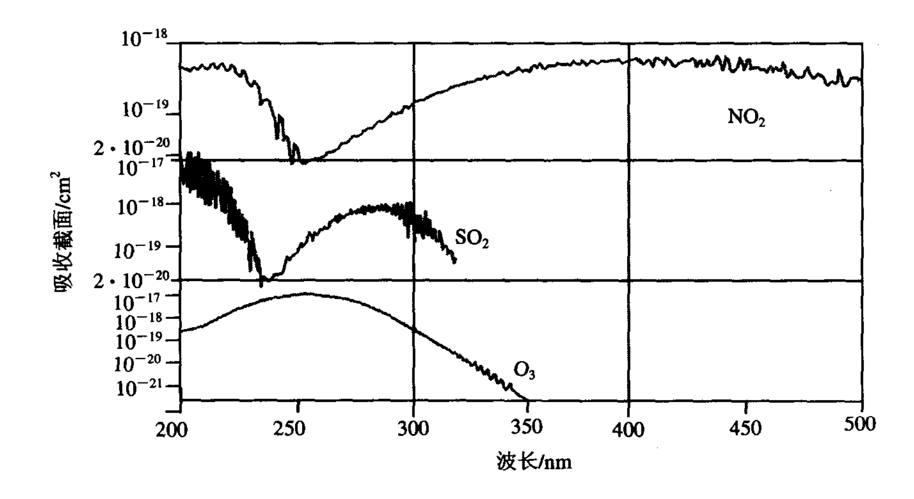


图 13-10　气体吸收截面图

根据上述原理及结构，可得到紫外到可见光波段、分辨率为 0.13 nm 的谱图，如图 13-11A 所示为一段实测谱线，其中横坐标为波长，纵坐标为光谱能量值，在图 13-11A 中包括了各种影响因素，如气体分子的吸收、灰尘及太阳光的影响，以及空气中的其他气体成分和光源强度随时间的慢速变化对测量结果和测量精度的影响等。首先将所测得的原始谱线图 A，与氙灯原始谱线图 13-11B 相减，得到仅包括各种真正的外界影响因素的图 13-11C。其含有两种“不同变化”频率成分，即 R 曲线（快速变化）及 S 曲线（慢速变化）。根据分子光谱的基本特性，S 曲线必是由其他因素（如灰尘或其他颗粒物）产生的，据此，可以利用数学方法将 S 曲线清除，得到仅包括各种气体分子吸收的谱线图 13-11D。最后对图 13-11D 谱线，用已知的单个分子谱组，例如图 13-11E、图 13-11F，对其进行叠加拟合得到图 13-11G。

$$K_1X_1+K_2X_2=X+\Delta X=Z \qquad (13\text{-}22)$$

$$K_1X_1+K_2X_2+\cdots+K_nX_n=X+\Delta X=Z \qquad (13\text{-}23)$$

最终得到被测气体种类为 X_n，其浓度参数为 K_n。在实际的模拟中，计算机模拟软件将根据测量结果来判定和完成需要多少种单个分子谱线才能最好地与实测谱线拟合工作。由于取样精度及计算误差造成了实测谱线 Z 与模拟谱线 X 之间，总会存在一定的差值 ΔX，所以，从分析方法上来说，如何将此误差限定在检测精度的要求之内是 DOAS 技术的关键所在。

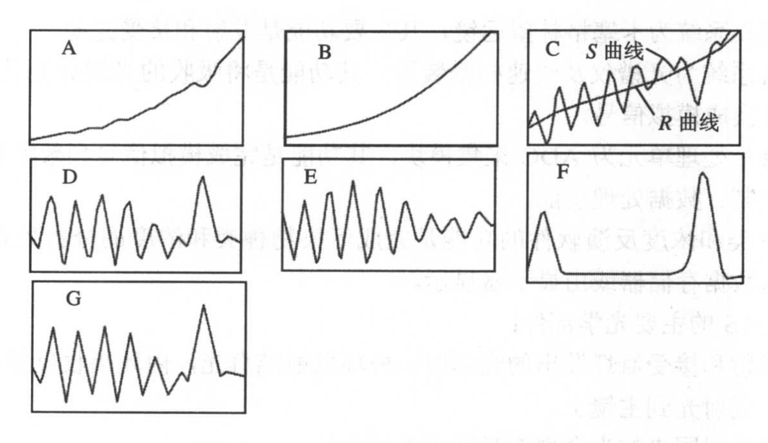


图 13-11　污染物浓度的提取方法

（1）DOAS 的测量原理：

光源产生光辐射，通过望远镜系统准直传输到大气路径，在另一端安装一个角反射镜将其反射回来。一部分光经过反射进入望远镜接受通道口而聚焦在光纤的入射窗，光纤把光导入光谱仪，出射约为 20 nm 的谱宽。通过扫描装置，扫描一个光谱带，光电探测器将光学信号转化为电信号，再由插在计算机 ISA 槽的 AD 卡进行数字化，通过计算机进行进一步处理，见图 13-12。

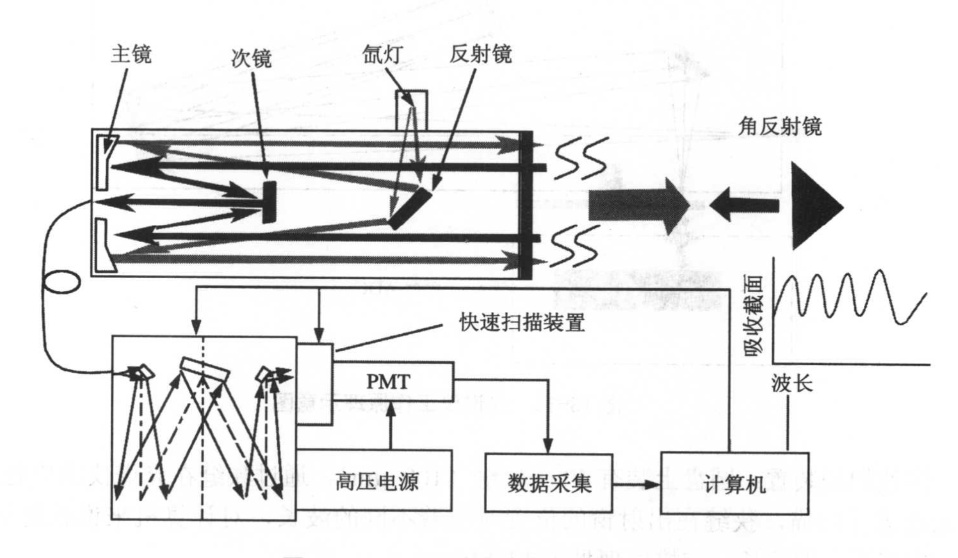


图 13-12　DOAS 系统结构示意图

通过处理经过大气路径的辐射光谱与灯的光谱相比较得出它们的不同，从而确定大气中的气体成分。由于每个气体都有自己的特征吸收光谱，因此通过分析光谱的变化就可以确定吸收气体及气体的浓度。

（2）DOAS 系统结构：

系统由 4 部分组成：发射与接收系统、测量设备系统、数据记录与处理系统、污染物种类和浓度反演软件。

发射与接收系统为卡塞格林望远镜，其主要功能是发射和接受光源。

测量设备系统为光谱仪及快速扫描装置，其功能是将吸收的光线分光转变成光信号，并将光信号转换成模拟信号。

数据记录与处理单元为 ADC 采集模块，其功能是完成模拟信号到数字信号的转换及完成测量、控制、数据处理功能。

污染物种类和浓度反演软件的功能是完成污染物种类和浓度的分析处理，并把处理结果分别存入数据存储器或由显示器显示。

（3）DOAS 的主要光学部件：

主镜：发射和接受氙灯发出的光辐射，外环发射准直光，内环接收反射光。

反射镜：反射光到主镜上。

次镜：将反射回来的光会聚在光纤上入口上。

氙灯光源：经望远镜准直后，把一个平行光柱投射到大气中。

角反射镜：安装于路径的另一端，将望远镜发射的光由原路返回。

光纤：石英光纤，将经大气吸收的光导入光谱仪。

光谱仪：将光纤导入的光色散，在出口处形成 20 nm 的光谱带，光谱仪工作原理见图 13-13。

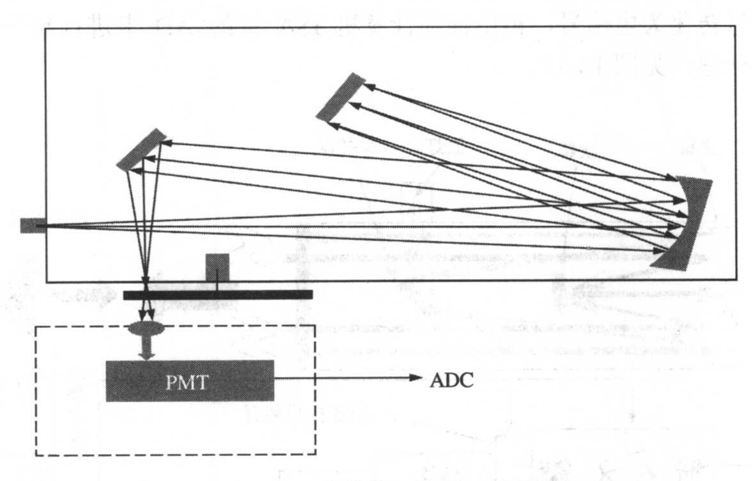


图 13-13　光谱仪工作原理示意图

快速扫描装置：圆盘上装有 40 个狭缝（100 μm），通过狭缝在光谱仪出口处的移动，对光谱进行扫描，狭缝在出射窗的位置对应着不同的波长，对计算机来说就是不同的时间对应着不同的波长。扫描原理见图 13-14。

（4）DOAS 的主要电学部件：

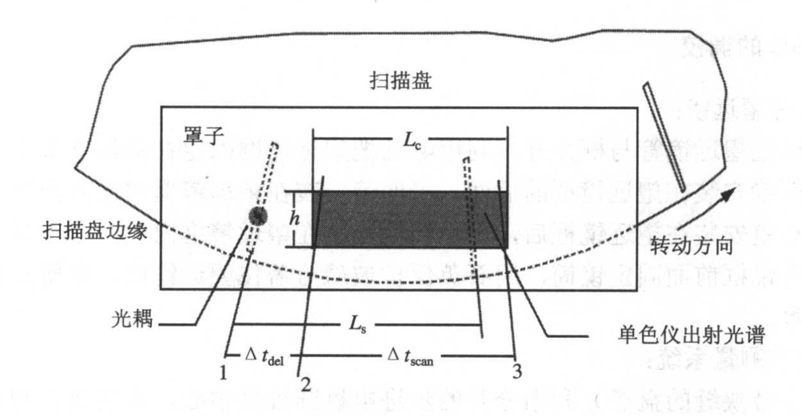
氙灯电源：系统光源供电。

汞灯：用于光谱定标。

电机控制：扫描狭缝电机及控制，滤光片电机及控制，光栅电机及控制，定标装置电机及控制。

数据采集：由插在计算机中的高速 A/D 卡完成。

电气控制测量过程见图 13-15。



1—光耦位置；2—光谱扫描起始位置；3—光谱扫描结束位置；L_c—扫描光谱长度；L_s—两个狭缝距离；h—光谱垂直高度；Δt_{del}—延时时间；Δt_{scan}—扫描时间

图 13-14　扫描原理示意图

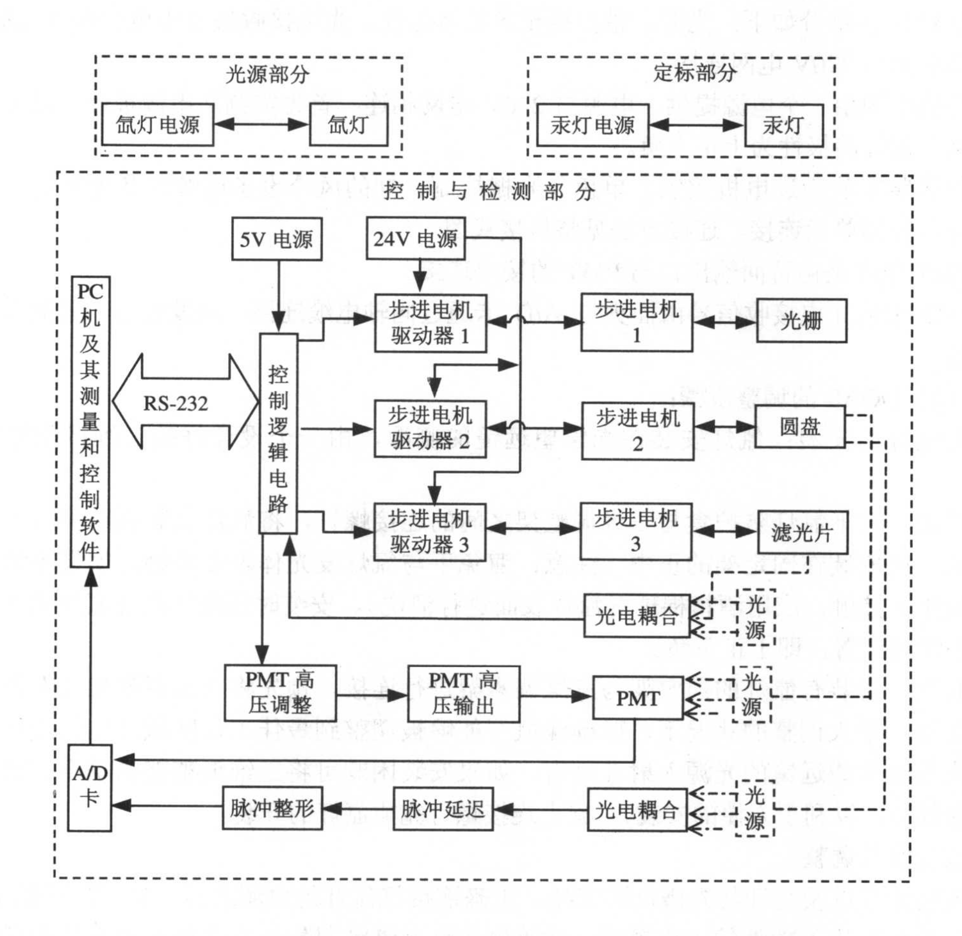


图 13-15　电气控制测量框图

3. DOAS的调校

（1）装配望远镜：

旋出螺丝把望远镜管与框分开，利用螺丝把望远镜框固定在双轴支架上，安装光学部分，主球面镜安装在望远镜框的后面，平面镜安装在望远镜框前面并固定在支架上，光纤位置的小室安装在望远镜框后，平面转境安装在望远镜框内的中心支架上，通过4个螺丝在望远镜框前面固定镜筒，用石英保护玻璃盖盖住望远镜口，在望远镜筒一侧用螺丝固定光源。

（2）安装测量系统：

扫描器（带狭缝的盘子）利用分开的步进电机圆锥型中心，步进电机利用分开的套筒和环筒把其固定在扫描器的槽内，扫描器的光保护是一个罩子，利用其侧壁上的螺丝固定在光谱仪一侧；固定扫描装置与单色仪的电单元安装在扫描装置的盒上；固定光电块在扫描装置上；安装A/D卡在PC机的ISA口。

（3）连接电缆线：

DOAS各部分如下：光源、带扫描设备的单色仪、光电接收块都由电控制单元提供，电控制单元与220V电网连接。

灯的电源由一个电源提供，电源与220V电网相连，首先需判断电源极性，以便能准确连接。氙灯的极性为上正下负。

扫描装置的步进电机控制、单色仪光栅控制、灯的风冷设备电源以及光耦信号通过电缆与电控制单元连接。连接方法见整机接线图。

PMT电源是由背面输出口与PMT的接口连接。

A/D卡的光电接收信号由插头与A/D卡通过同轴电缆连接，触发信号与采集卡的触发相连。

（4）DOAS的调整步骤：

①氙灯的安装：氙灯安装在光学望远镜的侧面，由一个设计好的三维调整架所控制。

首先，旋下氙灯防护盒与三维调整架之间的连接螺钉，将氙灯安装在防护盒中的固定架上，应安装在固定架的正中（注意：避免手与氙灯发光体表面接触，如果不慎与其表面发生了接触，应用酒精棉球对氙灯表面进行清洗）。安装时还要注意使氙灯的正负极处于正确的位置，即上正下负。

其次，将装有氙灯的固定架与三维调整架进行连接。预先将三维调整架处在各个方向都能进行最大调整的状况下，以确保氙灯能够被调整到最佳工作区域（注意氙灯的固定架应与光学望远镜的光源入射孔垂直，如果安装困难可将三维调整架的垂直调整螺钉放到最低点，以利于方便的安装），旋上连接螺钉完成氙灯的安装。

②光路的调整：

安装光纤以及光纤与光谱仪的连接：正确连接好氙灯的电源之后，使氙灯开始工作。启动整个系统进入软件的工作界面，按下测量灯谱键使得氙灯发出的光直接从望远镜后部的出射孔射出。调整三维调整架的上下方向和前后方向（即平行于望远镜的方向），使得灯发出的光斑落在出射孔的正中部（注意：光斑是否处在出射孔的正中部直接影响以

下的光路调整)，接下来将光纤安装在光纤调整架上。调整光纤调整架使得光纤的入射孔处在光斑的中部，将光纤的出射孔端插入光谱仪的入射狭缝调整架中。因光纤的出射端是由 7 根独立的光纤组成的直线，故在与光谱仪连接之前还应当观察、调整光纤调整架，使得出射端的 7 根光纤处在发光均匀的状况下，并且使这条发光的亮线垂直进入入射狭缝调整架中。接下来启动工作程序，将光栅调整到工作波段，调整好滤光片（300 nm 为 3 档，427 nm 为 5 档）。采样次数选择 100 以下连续开始采样，观察计算机显示的信号强度并调整入射狭缝调整架以及旋转入射光纤（确保光纤与光谱仪入射狭缝之间的垂直度），使得光电倍增管能够最大限度的检测到氙灯所发出的光信号。一般通过调整之后，在工作电压 700V、中心波长 300 nm 处测得的信号强度为 1V 左右；在工作电压 700V、中心波长 427nm 处测得的信号强度为 1.5V 左右。旋紧光纤与入射狭缝调整架之间的紧固螺钉，完成光纤与光谱仪的连接。除非要进行另外一次调整，否则不要再对它进行调整，从而避免整个光路的不协调性。

对外界反射光的调整：因 DOAS 系统正常工作时总是处在接收反射光的状况下，故对反射光的调整就显得尤为重要。首先，在上述条件准备就绪后，将经过光学望远镜准直之后的光束瞄准安放在外界的角反射器。可先将望远镜控制俯仰和左右移动的两个锁紧装置释放开，便可方便的、大范围的控制移动望远镜，直至肉眼可以观察到角反射器反射回来的光强后，固定好锁紧装置，完成初步的调整。将一条白纸放在光纤调整架中观察角反射器的反射光强，可以通过调整望远镜俯仰和左右的两个微调螺钉来使得反射光进一步加强，通过细致的调整可观察到反射到白纸上的光斑呈一个中间发暗、四周均匀发亮的光斑。移去纸条，让光斑落在光纤上，观察光斑的焦点是否处于光纤的入射孔正中。一般情况下，在上述条件都具备的状况下，光斑都会落在光纤的中部。如通过观察发现了偏差，就需要进行多次调整。具体操作是：如果光斑落在光纤中部偏左的位置，就需要微微调整氙灯直接发出的光斑也往左稍许移动，反之同理（可通过按下程序界面上控制测灯装置的键来进行反射光与外界光的多次转换）。这部分工作比较繁琐，但它们的一致性又直接影响到每天两次的测量灯谱的准确性。通过耐心细致的调整，附加可以移动光纤调整架最后可达到要求。之后，前后移动光纤并观察计算机所显示的光斑强度，以使得反射光斑的焦点全部进入光纤的入射孔，发挥它的最大效率。一般在外界晴朗、能见度好的情况下，反射强度不会低于氙灯直接的入射强度，可通过不同的情况灵活处理。最后旋紧光纤的紧固螺钉，完成整个光路调整。实际工作中如发现光强减弱，只需要调整望远镜的两个微调螺钉即可恢复，而不需要再次重复上述过程。

4. PM_{10} 自动监测基本原理

PM_{10} 监测利用β射线作为辐射源，C^{14} 原子核在发生β衰变时，放出β粒子。β粒子是一种快速带电粒子，它的穿透能力很强，当它穿过一定厚度的吸收物质时，其强度随吸收层厚度增加而逐渐减弱的现象叫做β吸收。当吸收物质的厚度比β粒子的射程小很多时，β射线在物质中的透过强度可用下式表达：

$$I = I_0 e^{-\mu_m t_m} \tag{13-24}$$

式中：I_0——没有吸收物质时的强度；

I——β射线穿过厚度为 t_0 的吸收物质后的强度；

μ_m——质量吸收系数或质量衰减系数，cm^2/g；

t_m——质量厚度，g/cm^2。

实验表明，对于不同的吸收物质，μ_m 随原子序数的增加而缓慢地增加。对于同一吸收物质，μ_m 与放射能量有关。

（1）应用β射线原理测量 PM_{10} 的方法：

首先，探测电路记录下β射线通过滤纸时的强度 I_1，由式（13-24）得：

$$I_1 = I_0 e^{-\mu_m t_m} \quad (13\text{-}25)$$

第二步：恒流抽气系统通过样气采集气路抽入一定量的空气，PM_{10} 颗粒被遮挡在滤纸面上；

第三步：探测器记录此时β射线的强度，设为 I_2，由式（13-25）得：

$$I_2 = I_0 e^{-\mu_m (t_m + \Delta m)} \quad (13\text{-}26)$$

式中：Δm——PM_{10} 的质量厚度。

假设 I_0 在整个测量过程中保持不变（由于 C^{14} 的半衰期为 5 730 年，故可以认为辐射强度是恒定的）。综合以上两式，得：

$$\Delta m = \frac{1}{\mu_m} \ln \frac{I_1}{I_2} \quad (13\text{-}27)$$

Δm 的单位为 g/cm^2，因为已知滤纸被探测面积和抽入的空气的体积，Δm 可以换算成 g/m^3，即每立方米空气中 PM_{10} 的含量密度。

（2）系统结构：

①纸带传动机构：包括供带轮、过渡轮、驱动轮、压带装置、收带轮。驱动轮和压带装置一起驱动采样纸带前进，驱动时间为 10s，采样纸带走过 25mm 的长度，供带轮、过渡轮都是从动轮，收带轮与驱动轮联动靠摩擦机构保证供带轮、收带轮同步。

②尘样采集系统：包括管接头、转动鼓轮上的采集通道、皱纹密封套、压紧平台、流量计、节流阀等。当走带时，下平台向下移动，采集通道中没有负压；在样气采集前，平台向上移动，平台上端的支撑网栅上支撑块下端的密封台四周密封，使得采样通道密封。盖革计数管装在平台内，随平台运动。平台的运动是通过其下端的偏心转动轮实现的。通过光电耦合器确定平台的上下两个位置。

③尘样检测系统：尘样检测系统由放射源、滤纸和盖革计数管构成。在样气采集前后滤纸不做移动，而是将装有源和采集通道的转动鼓轮做相应的转动。当测量时，鼓轮转动使源和滤纸及盖革管的中心对齐；测量结束后，鼓轮转动使其上的采集通道和尘样采集通道对齐，进行样气采集；在样气采集结束后，转动鼓轮使源处于测量位置，对样气采集后的滤纸计数。这种结构具有定位精度高、结构简单的特点。结构如图 13-16 所示。

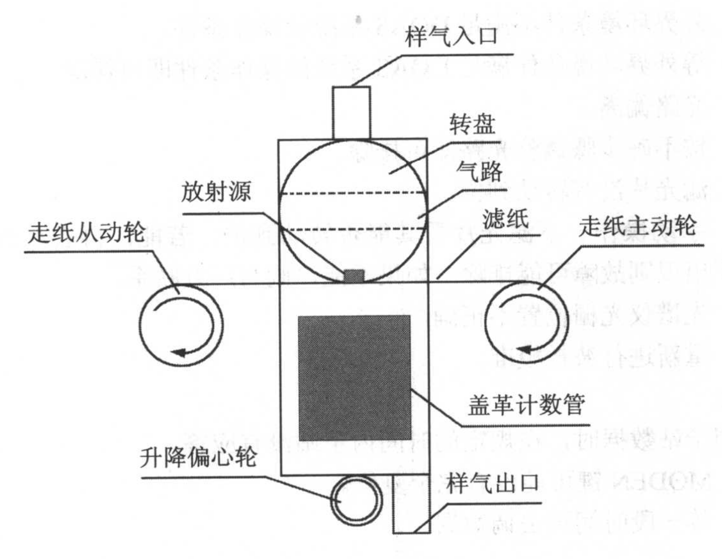


图 13-16　尘样检测系统结构示意图

④入口风罩及 PM_{10} 切割器：入口风罩设计成钟形，内部有两层隔网，特定的钟形结构是减少外界气流对采样的影响。PM_{10} 切割器是根据空气动力学原理设计的，用于分离不同直径的颗粒物。

5. 常见问题及处理

故障现象一

打开系统，运行 CNDOAS 软件，显示“扫描圆盘及高压控制状态：故障”或“光栅及滤光片状态：故障”。

原因分析：通讯不正常。

故障排除：

①退出 CNDOAS 软件，稍等片刻重新运行 CNDOAS 软件。

②检查 CNDOAS 软件界面右上角“控制端口”设置是否与计算机主机后面的串行接口相对应。

③检查插头是否插牢。

故障现象二

按下“连续监测”工具条，灯谱信号与监测气体不匹配。

原因分析：灯谱文件添加错误。

故障排除：在“参数设置”工具条的“监测设置”里正确添加灯谱文件。

故障现象三

灯信号不可用：光谱信号与灯谱信号对应的波长不同。

原因分析：灯谱文件测量错误。

故障排除：重新测量灯谱文件、保存已测灯谱文件并正确添加灯谱文件。

故障现象四

设备在正常测量时出现光强太弱。

原因分析：外界环境条件不满足 DOAS 系统的操作条件。

故障排除：等外界环境条件满足 DOAS 系统的操作条件即可排除。

原因分析：光路偏离。

故障排除：按不确步骤调整光路即可排除。

原因分析：滤光片没有转动到位。

故障排除：手动操作一下滤光片看其能否转动到位，若能，再去观察是否不出现光强太弱现象。不出现则故障可能排除；如果不能，则与厂方联系。

原因分析：光谱仪光栅位置不正确。

故障排除：重新进行波长校准。

故障现象五

中心站在调子站数据时，在规定的时间内子站没有应答。

原因分析：MODEN 键可能没有完全复位。

故障排除：等一段时间再去调数据。

13.1.3 XH2000B 型空气质量自动监测系统

1．二氧化硫监测仪结构原理

XH2000B 型 SO_2 自动监测仪的操作，是基于 SO_2 分子接受紫外线能量成为激发态的 SO_2 分子，再返回低能态产生荧光，在测定荧光强度的基础上进行的。采用空气除烃器彻底排除空气中多环芳香烃（PNA）对测量数据带来的干扰。

紫外灯发出的紫外线通过 214nm 的滤光片可以激发 SO_2 分子产生荧光反应，它通过另一个紫外线滤光片后在光电倍增管上转换成电信号，通过电压/频率转换板送给 CPU 进行数据处理。以上反应等式可描述如下：

$$SO_2+hv_1 \rightarrow SO_2$$

系统中任意一点的紫外光可以表示如下：

$$I_a=I_0(\exp(-axC_{SO_2})) \qquad (13\text{-}28)$$

式中：I_0——紫外灯强度；

a——SO_2 吸收系数；

x——代表路径长度；

C_{SO_2}——吸收的 SO_2 浓度值。

激发态的 SO_2 分子衰变，返回到低能态，发出特征荧光。可表示为：

$$SO_2^* \rightarrow SO_2+hv_2$$

当 SO_2 浓度较低，激发光程较短并且背景是空气，式（13-28）可缩写为：

$$F=k\,C_{SO_2} \qquad (13\text{-}29)$$

由上式可以看出，照射到光电倍增管上的荧光强度与 SO_2 浓度成正比。

紫外灯光源的光强是由光电管进行检测，软件计算光电倍增管输出和光电管输出的比率，CPU 将把这个信号转变为 SO_2 浓度，这个浓度与 SO_2 分子数量成正比。

仪器原理框图及总体结构图，见图 13-17、图 13-18。

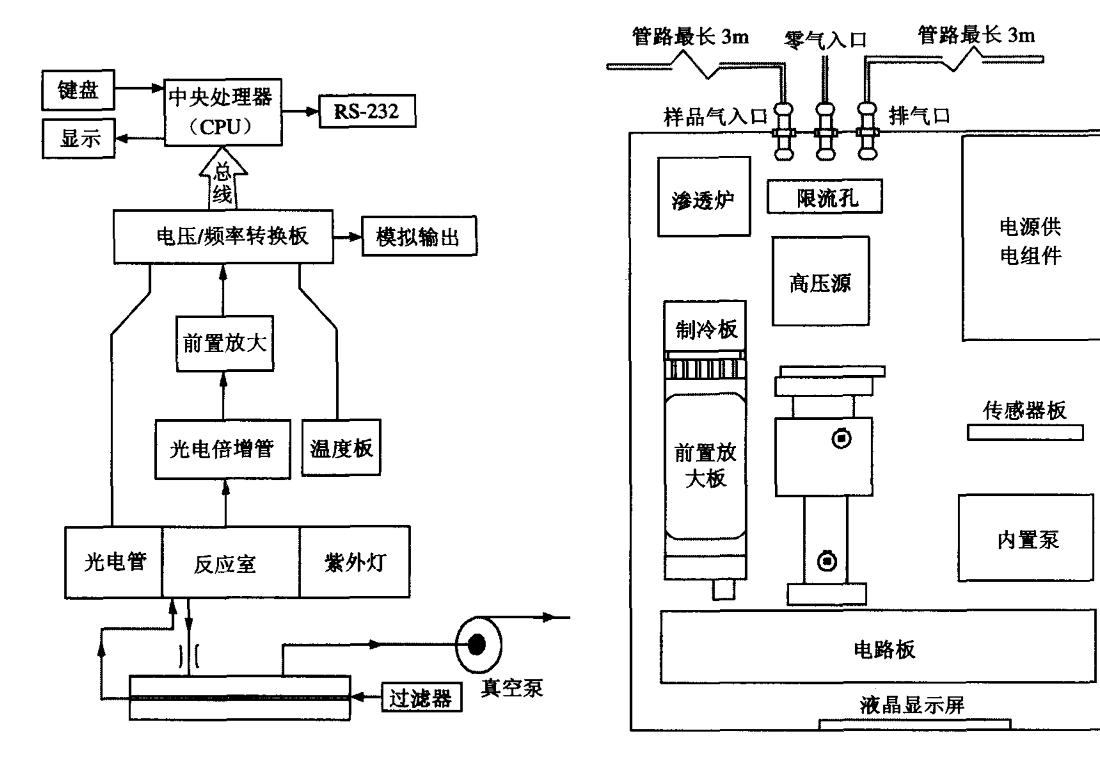


图 13-17　SO_2 自动监测仪原理示意图　　图 13-18　SO_2 自动监测仪总体结构示意图

仪器电气结构由电压/频率（*V*/*F*）转换板、温度信号处理板、流量压力传感器板、前置放大板、光电倍增管制冷板、电源供给部件组成。

校准系统包括零/标阀组件、零气涤除器、渗透管组件。

零气涤除器由活性炭和空气过滤器构成。活性炭吸收 SO_2 而变成干净的零气，空气过滤器吸附零气筒中出来的细小颗粒，以防止其进入仪器，污染气路。

校准阀组件主要由两个全防腐电磁阀组成，分别称为采样/校准阀和校零/校标阀。

渗透炉组件主要由 SO_2 渗透管和渗透炉体组成，它既可以用于定期跨度检查，又可以用于内部校准的标准源。

SO_2 渗透管需要保持在恒定的温度下（50℃），此时，它将提供一个稳定的 SO_2 气体源，可使用一年时间。

SO_2 渗透管输出 SO_2 标气的浓度，是由渗透管的特定渗透率、渗透管温度和通过渗透管的流量来决定。该仪器渗透管的特定渗透率在它的外包装盒上标明，渗透炉温度设置在 50℃，在校准方式下，通过渗透管的流量是反应室气流量和净化气流量之和。净化气流始终以 60ml/min 的流量通过渗透炉，以防止 SO_2 气体堆积在渗透炉内。渗透管产生的 SO_2 气体浓度按下式计算：

$$C=\frac{PK_m}{F} \tag{13-30}$$

式中：P——渗透率，由渗透管生产厂商提供，ng/min；

K_m——对于 SO_2，K_m=0.382；

F——总流速，样气和净化气流速之和，ml/min；

C——输出浓度，ppm。

仪器运行稳定后，SO_2 渗透管的输出变化不会超过 5%，如在跨度周期检查中浓度变化超过 5%，则说明仪器或 SO_2 渗透管有问题。

2. 氮氧化物监测仪的结构及原理

氮氧化物监测仪是利用化学发光原理，通过测量 NO 与 O_3 气相发光反应的光强度从而计算出空气中 NO、NO_2 及总的氮氧化物浓度，反应如下：

$$NO+O_3 \rightarrow NO_2^*+O_2 \qquad (\text{I})$$

$$NO_2^* \rightarrow NO_2+h\nu \qquad (\text{II})$$

如上述方程式（Ⅰ）所示，NO 和 O_3 发生反应生成激发态的二氧化氮（NO_2^*），再如方程式（Ⅱ）所示，激发态的二氧化氮分子通过发射光子以释放多余的能量回到低能态。发光的强度与 NO 的浓度成正比。

监测仪带有 4 个阀门。NO/NO_x 阀门用来切换进入钼转化器中的样气，使从采样口直接进来的样气和通过钼转化器之后的样气交替进入反应池，通过光电倍增管测量反应室的光信号并将其转化成电信号来测定 NO、NO_x 的浓度。当样气直接进入反应室，监测仪测的是空气中 NO 的浓度，当样气流通过钼转化器进入反应室，样气中存在的 NO_2 将还原为 NO，反应为：

$$3NO_2+Mo \xrightarrow{315\ ℃} 3NO+MoO_3$$

此时自动监测仪测定的是空气中总的 NO_x 的浓度。NO_x 与 NO 的浓度相减就可以得到 NO_2 的浓度。自动调零阀门周期性地切断进入反应池的样气，实时测定监测仪反应室的背景值，并参与计算，保证测量值的准确性。

原理示意图见图 13-19。

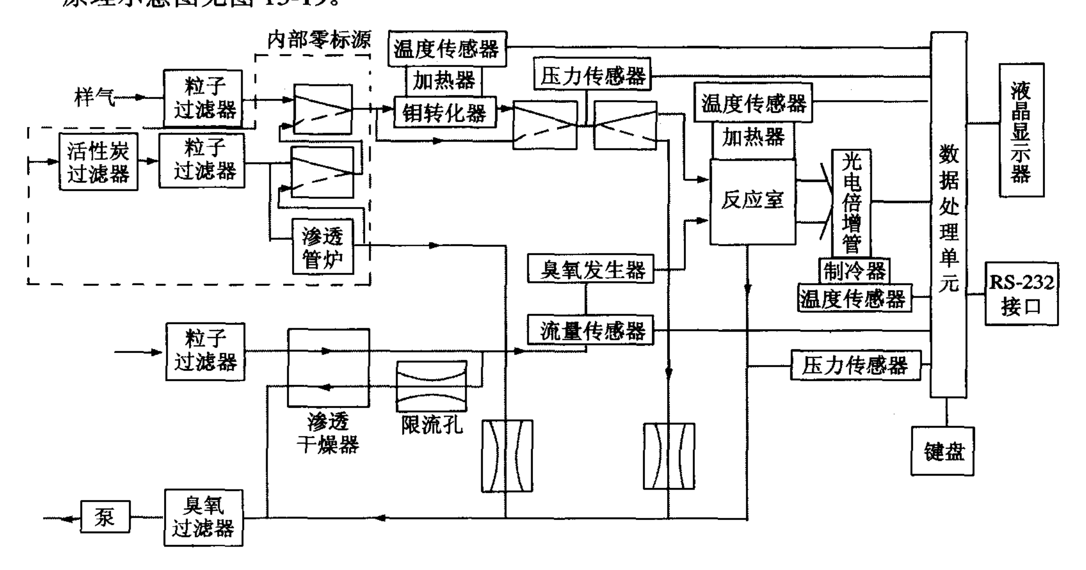


图 13-19　氮氧化物监测仪原理示意图

仪器由外部泵和主机两部分组成。泵的排出口接有一个臭氧洗涤器，并且加有过滤装置，将排出气流中的剩余臭氧除去。由于臭氧是不稳定的，因此利用臭氧发生器在仪器内部产生。臭氧发生器通过隔膜干燥器对所需空气进行干燥。

样气经过一个特制的空气过滤器，进入仪器的反应池，与臭氧发生器产生的臭氧汇合，发生化学发光反应，反应过的气体经特殊处理后在真空泵的作用下排出。采样过程中，通过电磁阀的切换，使样气通过钼炉，钼炉里面装有加热到315℃的钼片，可以将NO_2还原为NO，从而可以测出空气中总氮氧化物的浓度。

仪器自带内标源，设置自动零点/跨度校准可以修正仪器微小的偏差。采样时，样气通过采样/校准阀（常开）进入仪器，参与化学发光反应，当仪器进行内部校零时，采样/校准阀通电吸合，空气通过净化装置产生符合要求的零气，零气通过采样/校准阀进入反应室，当仪器进行内部跨度气体校准时，采样/校准阀和校零/校跨阀同时吸合，渗透炉中出来的跨度气体先后通过校零/校跨阀和采样/校准阀进入反应室。样气和臭氧都由限流孔精确控制在一定的流量，限流孔是一个特制的小孔，受烧结过滤器的保护不致堵塞。

气路系统由臭氧洗涤器、臭氧发生器、粒子过滤器、钼转化器组成。

钼转化器装有钼催化剂，工作时加热到315℃，可以将NO_2还原为NO。

钼转化炉的转化效率应在96%～100%之间，特别是在利用NO_2作为跨度气体进行仪器量程校准时，需要考虑对钼转化炉的转化效率进行补偿。转化效率可按下列步骤进行计算：

①将内部变量中钼炉转化效率设置为1；

②由外部输入已知浓度的NO_2气体，待仪器读数稳定后，记录并计算与已知浓度的比值，即为钼炉转化效率。也可以通过内部量程校准菜单利用渗透管产生已知浓度的NO_2气体，待读数稳定后记下NO浓度值，计算与已知浓度的比值，即为钼炉转化效率。将钼炉转化效率输入到内部变量中，仪器自动将该值参与运算。

校准系统包括零/标阀组件、零气涤除器、渗透管组件。

零气涤除器由活性炭、博孚氧化剂和空气过滤器构成。活性炭和博孚氧化剂吸收空气中的NO_x而变成干净的零气，空气过滤器吸附零气筒中出来的细小颗粒，以防止其进入仪器，污染气路。

零/标阀组件主要由两个全防腐电磁阀组成，分别称为采样/校准阀和零点/跨度电磁阀。

渗透管组件主要由NO_2渗透管和渗透炉体组成，它既可以用于定期跨度检查，又可以用于内部校准的标准源。

NO_2渗透管需要保持在恒定的温度下（35℃或50℃），此时，它将提供一个稳定的NO_2气体源，可使用一年时间。

NO_2渗透管输出NO_2标气的浓度，是由渗透管的特定渗透率、渗透管温度和通过它的流量来决定。该仪器渗透管的特定渗透率在它的外包装盒上标明，渗透炉温度设置在35.0℃或50.0℃，校准方式下，通过渗透管的流量是反应室气流流量和净化气流量之和。净化气流始终以60ml/min的流量通过渗透炉，以防止NO_2气体堆积在渗透炉内。渗透管产生的NO_2气体浓度按下式计算：

$$C = \frac{P \times V}{46 \times L} \tag{13-31}$$

式中：P——渗透率，由渗透管生产厂商提供，ng/min；

V——1mol 空气分子的体积（25℃，1.013×10^5Pa）为 24 500ml/mol；

L——总流速，样气和净化气流速之和，ml/min；

C——输出浓度，ppb。

渗透管始终通过 60 ml/min 的气流以避免在渗透炉中聚集 NO_2 的气体。

3. 动态气体校准仪的结构及原理

动态气体校准仪仅根据稀释原理配气，采用精密的质量流量控制器来控制钢瓶标准气或其他源气体同稀释零空气的混合比，得到精确的混合气体浓度。控制稀释气体的质量流量控制器 MFC_1 量程为 10 L/min（20 L/min 可选），控制标气的质量流量控制器 MFC_2 量程为 50 ml/min（100 ml/min 可选）。质量流量控制器采用电子闭环控制方法使其达到精确的流量控制，从而稀释产生精确的校正气体。

由于质量流量控制器在控制低流量时的相对误差较大，当自动校准时 CPU 根据所选用的钢瓶气浓度及需要配制的气体的浓度确定一个质量流量控制器的流量，根据下述公式计算另一个质量流量控制器的流量，由此提高仪器的配气精度，此时系统的总流量是随配气浓度的改变而改变的。当选择配制零气时，控制稀释气体的质量流量控制器的输出流量与软件中系统总流量的设定值有关。

$$C_f = C_b \times \frac{Q_b}{Q_o + Q_b} \tag{13-32}$$

式中：C_f——被稀释气体最终浓度；

C_b——标准气体浓度；

Q_o——稀释气体流量；

Q_b——标准气体流量。

采用气相滴定原理配气用于生成定量的 NO_2 气体。

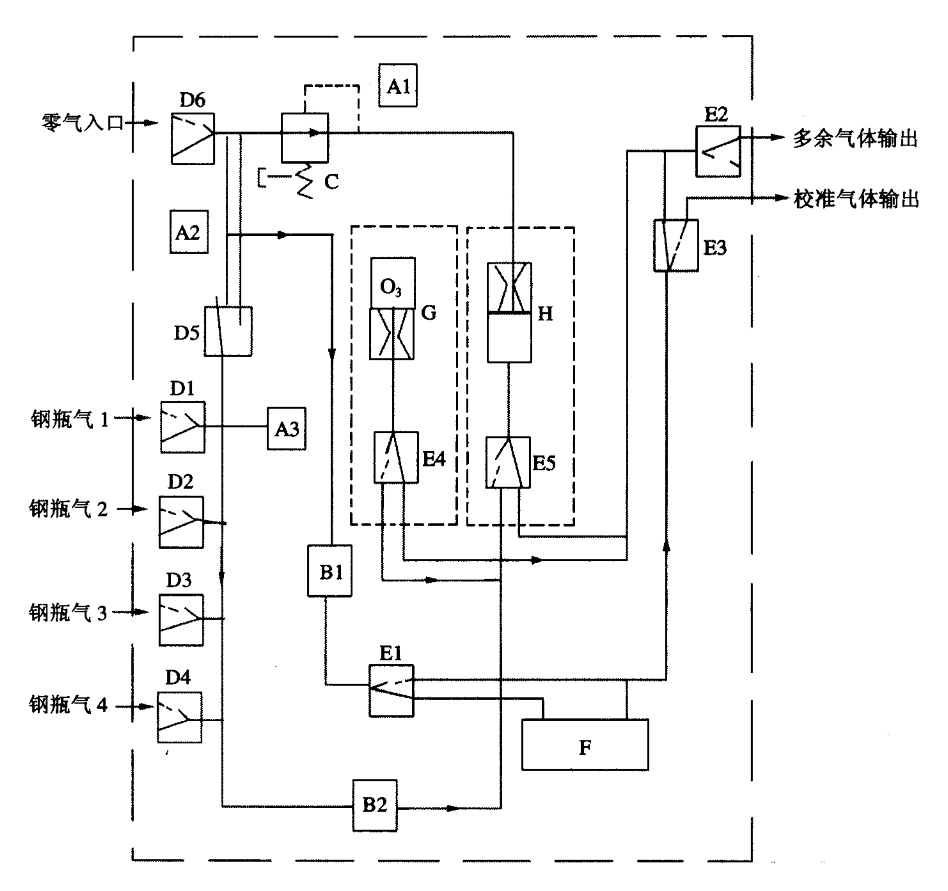
气相滴定原理是建立在 $NO+O_3$ 快速反应基础上的：

$$NO+O_3=NO_2+O_2$$

根据这个反应，已知浓度的 O_3 加入过量的 NO 中，O_3 的浓度就是产生的 NO_2 浓度，NO_2 的量是随着加入 O_3 的量的变化而变化的。

气路系统由精确稀释系统和多气路坐阀两部分构成，见图 13-20。

O_3 发生器组件包括 UV 灯、高压电源、温度控制系统等。主要用于气相滴定时产生一定浓度的 O_3，与过量的 NO 气体混合产生 NO_2 校正气体或经稀释后用于臭氧监测仪的外标源。标准气体除装在钢瓶中外，还可以液态的形式封装在一个小管内，管子端部有一个小窗口，在一定的温度下，气体通过小窗口有一个稳定的输出，渗透管在保持恒定温度时，将提供一个稳定的气体源，可使用一年时间。



D1、D2、D3、D4—钢瓶气体阀；D5—清洗阀；D6—零气输入阀；
B1—质量流量控制器 1；B2—质量流量控制器 2；E1—气相滴定阀；E2—排气阀；
E3—校准气输出阀；E4—O_3气体阀；E5—渗透管阀；A1、A2、A3—压力传感器；
C—压力调节器；G—O_3发生器组件；H—渗透管组件；F—混合室

图 13-20　动态气体校准仪气路系统示意图

渗透管的恒定温度有 35℃和 50℃两种。

渗透管组件主要由渗透管和渗透炉体组成，它既可用于仪器的定期跨度检查，又可用于其外部校准的标气源。常用的渗透管一般有 SO_2渗透管、NO_2渗透管等。

SO_2渗透管输出的 SO_2标气浓度是由渗透管的渗透率、渗透管温度和通过它的流量来决定的。渗透管的渗透率由生产厂家给出。

SO_2气体浓度按下式计算：

$$C=P\times K_m/Q \tag{13-33}$$

式中：P——渗透率，μg/min；

K_m——对于 SO_2，K_m=0.382；对于 NO_2，K_m=0.532；

Q——总流量，即渗透管处流量与稀释气体流量之和，渗透管处流量由一精密限流孔控制，其流量值在出厂前已在变量设置中设定好，用户不要轻易修改，否则会影响输出浓度的准确性；

C——输出浓度，ppm。

仪器运行稳定后，SO_2 渗透管的输出变化不会超过 5%，如在跨度周期检查中浓度变化超过 5%，则说明仪器或 SO_2 渗透管有问题。

NO_2 渗透管的使用原理同上。

动态气体校准仪的气体浓度有 4 种表示方法：ppb，ppm，μg/m³，mg/m³。

仪器设定了以下单位换算关系：

$$X=22.4\times C/M \quad (13\text{-}34)$$

式中：X——气体浓度，ppm；

C——气体浓度，mg/m³；

M——气体分子量。

另外，1ppb＝1/1 000 ppm，1μg/m³＝1/1 000 mg/m³

对 4 个端口，可以定义 4 种不同类型和浓度的源气体，也可以为同一种气体定义 4 个名字。

4. 零气发生器的结构及原理

零气发生器是用来产生干燥、洁净的零空气的一种配套仪器。它可以有效地滤除空气中的水分和 SO_2、O_3、NO、NO_2 等气体，可用于其他分析仪器如 SO_2 自动监测仪、NO_x 自动监测仪等仪器的零点标定、标气稀释和管路清洗。

零气发生器的工作原理：

首先压缩机吸入洁净空气，压缩后引导至冷却管，压缩空气经风扇冷却，温度降低，将过饱和。湿空气从冷却管出来经过滤水器，过滤的水分通过电磁排水阀从后面板排出。不完全干燥的空气经过一个安全阀，然后进入分子筛再生洗涤器，除去剩下的水蒸气。

干燥空气经过一个单向阀，进入钢瓶。钢瓶用来储存气体，且与空气自动开关相连。经钢瓶出来的气体由一个减压阀控制输出压力为（0.20±0.02）MPa，其压力值显示在前面板的压力表上。

减压后的干燥空气进入洗涤器，首先在 NO 转化器中将 NO 氧化为 NO_2，然后在活性炭洗涤器中将 NO_2、O_3、SO_2、CO_2 等气体吸收掉。

最后，洁净、干燥的零气经过一个末端过滤器，从后面板的穿板接头中输出。

零气发生器关键部件包括滤水器、排水阀、安全阀、再生洗涤器、单向阀、减压阀、NO 转化器、活性炭洗涤器和末端过滤器（见图 13-21）。

滤水器为凝聚型。过饱和的空气进入滤水器形成快速涡流，使得水滴沉积在表层且很快凝聚，收集在滤水器的滤杯内。

沉积的水通过一个电磁阀从滤水器中排出，阀门由程序控制，1h 打开 2s。注意水是由后面板的排水口排出，它的喷射速度较高，需用管子进行远离疏导。

安全阀作为一个安全装置用以限制系统所承受的最大压力，设定为（0.62±0.01）MPa 时打开。

再生洗涤器主要包括两个平行的分子筛筒，一组用于洗涤空气，另一组用于再生，两者交替进行。

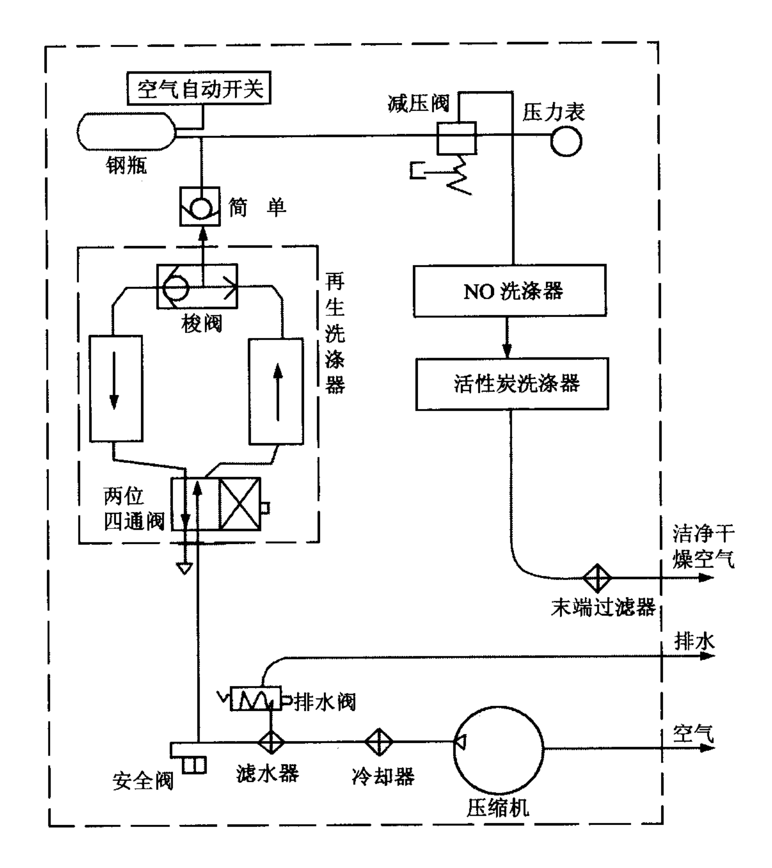


图 13-21 零气气体流程图

再生洗涤器的工作原理：两位四通阀引导高压空气至两筒分子筛中的一筒，另一筒通大气。空气经过第一筒时，由分子筛吸收了所有的水分，同时，一部分干燥空气由往复式梭阀出口处倒过来进入第二筒分子筛，排放至大气中。空气膨胀后，体积增大，相对湿度降低，从而少量的干燥清洗空气从第二筒分子筛中带走了水分，而从第一筒分子筛出来的大部分空气被引导至钢瓶。两位四通阀周期性的触发开关换气，使两筒分子筛周期性的交换使用，确保水分全部被涤除，所以本仪器再生洗涤器理论上不需维护。

单向阀的作用是将钢瓶内的空气和上流部分隔离，所以当压缩机关闭时，钢瓶内气体不会倒流。

空气自动开关用于检测钢瓶内的压力，本仪器工厂设定为当钢瓶内压力达到 0.52MPa 左右时空气自动开关动作，从而关闭压缩机。

减压阀的作用是提供压力稳定的零气输出，工厂设定压力为（0.2±0.02）MPa，如果需要调节，将减压阀调节旋钮推拉式的锁定卡箍拉出，调节后再将其嵌入，以防止在振动中旋钮旋转。当使用 XHCAL 2000B 校准仪时，压力必须在 0.17M～0.225MPa 之间。

压力表显示的是零气的输出压力，如与校准仪连接，压力表显示将很快升到 0.2MPa。

NO 转化器采用博孚氧化剂将 NO 氧化为 NO_2，氧化剂需 6 个月更换一次，如空气中 NO 含量较高，则更换时间要更短。

活性炭洗涤器可除去空气中的 NO_2、O_3、SO_2、CO_2 和 H_2S 等气体，活性炭需 6 个月

更换一次，如空气中杂气含量较高，则更换时间要更短。

末端过滤器在零气后面板上，用以滤除零气中的细小颗粒。

5. 系统的维护和常见问题处理

二氧化硫监测仪的维护与常见问题处理

（1）更换样品颗粒过滤膜：颗粒过滤膜应经常检查其是否阻塞或者有变脏污染。污染颗粒常常会吸附 SO_2，从而使读数偏低。

检查及更换过滤膜的步骤为：

①过滤器在仪器后面板上，通过透明窗口目测检查滤膜；

②若滤膜已脏，用手拧开固定圈，取出聚四氟环 O 形圈和滤膜；

③更换新滤膜，仔细将滤膜平放在底架上，放好 O 形圈和玻璃窗，并用手拧紧固定环。具体步骤见图 13-22。

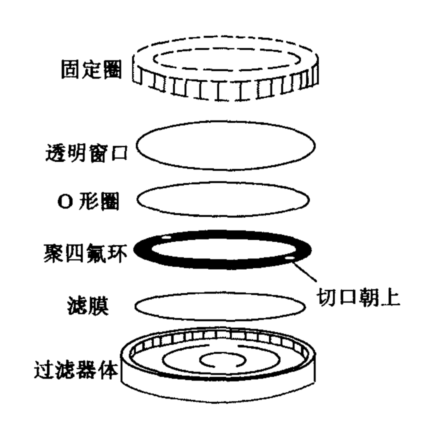


图 13-22　样气过滤器结构示意图

（2）更换渗透管：渗透管安放位置如图 13-23 所示，更换步骤如下：

①关闭仪器电源；

②从渗透炉顶部取下绝缘隔热海绵；

③拧开顶部固定螺丝，取下炉盖；

④取出旧渗透管，在同一位置放入新渗透管，注意渗透膜向上；

⑤重新安装好渗透炉，再打开电源。

注意渗透管在 50℃稳定 48h 以上才有稳定的输出，所以跨度检查或校准应在仪器连续运行 48h 后进行。

（3）更换渗透炉的零点空气清洗器：渗透炉的零点空气清洗器位于自动监测仪的后部面板。更换时，可以更换整个筒或者只更换筒里的活性炭。

更换清洗器材料的步骤为：

①从后部面板气动接头上取下清洗器；

②旋开顶部，取下毡垫，倒空清洗筒；

③重新装上毡垫、滤膜、固紧盖子。里面的 O 形圈应完好、密封，同时更换颗粒过滤器；

④对装置进行检漏，连上气动接头并夹在后部面板上。

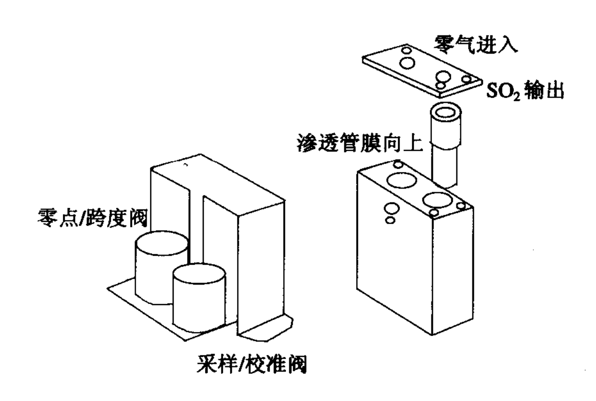


图 13-23　渗透管安装示意图

（4）气动管路检查：气动管路里的颗粒物会影响流速以及响应时间。定期对气动系统进行检查是非常重要的，需要的时候应进行彻底清洗。将气动管路卸下来，让甲醇在其中通过 3 次，然后用氮气或者干净的零点空气吹干。

同时，定期检查所有的气动管路是不是破裂或者磨损，必要的话进行更换。

（5）清洗反应室：如仪器出现高噪声、不能校零或校标、高散射光或慢响应时，可能是反应室污染造成的，需清洗反应室。

反应室的清洗步骤为（参见图 13-24）：

①关闭仪器电源；

②取下反应室减震底座上的螺丝；

③将反应室翘起以便打开反应室盖；

④小心取下反应室盖，以免导热硅胶污染 O 形圈或反应室；

⑤用不起毛的布沾去离子水擦拭反应室，再用不起毛的干布擦干；

⑥确保所有的纤维屑都已擦去；

⑦安装反应室并固定好；

⑧检漏。

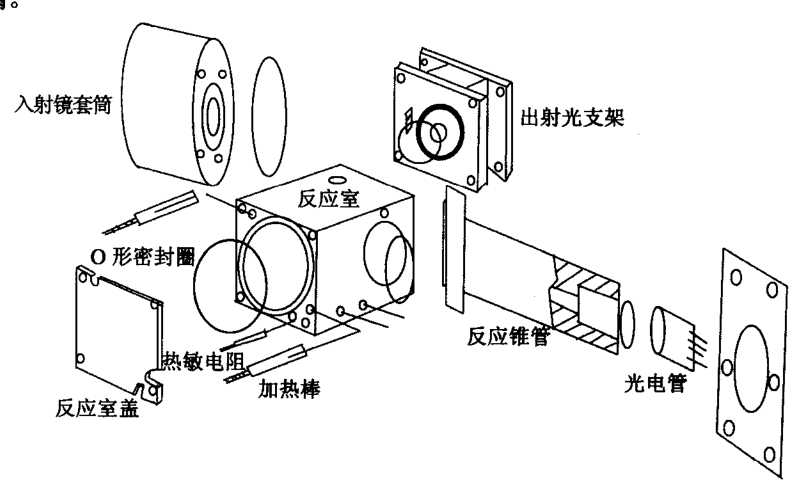


图 13-24　反应室结构示意图

（6）渗漏检查：样气的渗漏会引起测量值的偏差，所以要进行定期检漏。检漏方法有两种，一是真空法，二是压力法。真空法简单易行，但不能确定渗漏位置。压力法必须具备检漏器（压力调到小于 50 kPa）或压力小于 50 kPa 的气泵，通过涂抹皂液就可找到漏气位置。

真空法渗漏检查的步骤为：

①堵住样气入口，若有零气洗涤器，同时也堵住其入口；

②从泵上取下进气管接头；

③操作仪器到状态显示下，记录样品流量测量值；

④接好泵的进气管接头并观察样品流量读数，应接近（±20 ml/min）上一步记录的读数，否则说明漏气。

压力法渗漏检查的步骤为：

①断开泵的过气口，接上压力小于 50 kPa 的加压装置，并堵住采样口和零气洗涤器入口；

②注意所加压力不能超过 50 kPa，防止其他器件损坏；

③将皂液涂抹在所有管路接头和其他密封处，找出泄漏位置；

④拧紧管路接头或其他密封螺栓，直到泄漏停止；

⑤擦去皂液，将仪器装好；

⑥再用真空法检查仪器是否有泄漏，如仍有泄漏，则重复以上步骤。

漏光检查的步骤为：

①进入状态查询；

②输入零空气；

③用强光手电筒或白炽灯泡照射反应室输入、输出接头以及反应室的所有接点处，光电倍增管（PMT）输出应没有变化，如有变化，应拧紧连接处螺栓或更换黑特氟隆管。

（7）限流孔的清洗：通过仪器的样品流量是由限流孔控制的，该孔无需调节。如样气流量减小，可能是限流孔或限流孔过滤器已脏或阻塞，需要清洗。清洗步骤如下：

①关闭仪器电源；

②从限流孔座上拧下接头；

③用牙签或小镊子从孔中取出弹簧、烧结过滤器、O 形圈、限流孔、O 形圈（注意不要用牙签或小镊子接触限流孔中心）；

④清洗或更换烧结过滤器；

⑤目测检查限流孔是否通透，如不通，用细金属丝穿透或用甲醇溶液进行清洗；

⑥如限流孔仍不能通开，则用超声波进行清洗或更换限流孔；

⑦如 O 形圈变形或破损，则更换 O 形圈；

⑧组装限流孔的顺序依次为 O 形圈、限流孔、O 形圈、烧结过滤器和弹簧。

（8）常见故障及解决方法：表 13-6 给出仪器运行常见故障原因和解决方法，从而帮助用户对仪器进行更好的维护。

表 13-6　SO_2监测仪的常见故障及解决方法

序号	故障现象	故障原因	排除方法
1	上电后无显示及泵启动声音	电源没接好	接好电源插座
		仪器运输损坏	与厂家联系解决
2	状态显示中稳定性大于额定范围	反应室脏	清洗反应室
		紫外灯输出不稳定	更换紫外灯
3	状态显示中样气流量小于额定范围	限流孔阻塞	清洗或更换限流孔
		烧结过滤器阻塞	清洗或更换烧结过滤器
		样气滤膜太脏	更换滤膜
4	UV 灯读数不稳定	UV 灯老化	更换 UV 灯
		高压源输出不稳定	更换 UV 灯高压源
5	UV 灯读数小于 600mV	UV 灯老化	更换 UV 灯
6	SO_2显示值响应慢	反应室脏	清洗反应室
		气路脏	清洗气路
7	测量数据偏小	标定的零点太高	重新标定零点
		活性炭失效	更换活性炭

仪器出现故障或报警信息时，也可以利用诊断菜单的各项功能对仪器性能进行快速判断、查处仪器故障。

氮氧化物监测仪的维护与常见问题处理

更换样品颗粒过滤膜、更换臭氧清洗器的活性炭、更换渗透管和更换渗透炉的零点空气清洗器的方法参见二氧化硫监测仪操作部分。

（1）更换钼转化器：如果钼转化器的转化效率低于 90%，则需要更换，更换钼转化器的步骤为：

①关掉仪器的电源，让钼转化器冷却；

②从底板上把整个装置取下，取下钼转化器上的接头、电源插头和热电偶插头；

③卸下旧的钼转化器，并重新装上新的钼转化器；

④将整个装置装回到自动监测仪里面，接好电线及气动接头，最后检漏；

⑤接上电源，让钼转化器预烧 48h，然后对仪器重新校准。

（2）清洗反应池：如果反应池被污染，则应对其进行清洗。有污染的反应池会引起额外的噪音、不稳定的零点、跨度或响应。

要对反应池进行清洗，需要将反应池从传感器组件里取下来。具体步骤为：

①关掉自动监测仪的电源及真空泵；

②松开气动传感器装置并将它移到一边；

③拔下出口及进口接头；

④松开固定反应池到传感器的螺丝；

⑤取下加热器/热敏电阻，将反应池提出来；

⑥反应池将分为两半：歧管装置和反应部件（包括反应套筒和窗口）；

⑦反应套筒和窗口用乙醇清洗，棉纸擦拭，然后干燥，注意不要在上面留下棉纸屑；

⑧按照正确的顺序重装，接到传感器室里，拔下气动及加热器连接管，重新装上气动传感器装置，清洗步骤就完成了。见图 13-25。

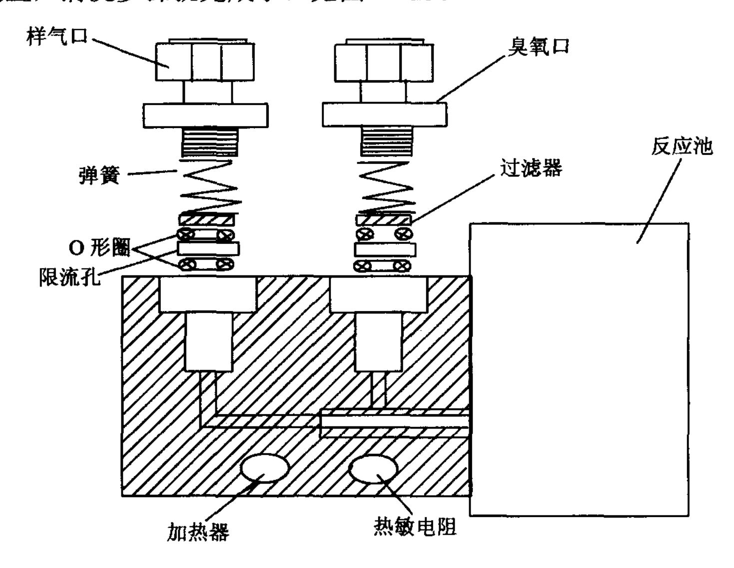


图 13-25 反应池安装结构示意图

（3）气动管路检查：气动管路里的颗粒物会影响流速以及响应时间。定期对气动系统进行检查是非常重要的，需要的时候进行彻底的清洗。将气动管路卸下来，让甲醇在其中通过 3 次，然后用氮气或者干净的零点空气吹干。

同时，定期检查所有的气动管路是不是破裂或者磨损，必要的话进行更换。

（4）检漏步骤：检漏方法有两种，一是真空法，二是压力法。具体操作步骤参见二氧化硫监测仪部分具体叙述。

（5）漏光检查：具体操作步骤参见二氧化硫监测仪的漏光检查操作。

（6）限流孔的清洗：通过仪器的样品流量是由限流孔控制的，该孔无需调节。如样气流量减小，可能是限流孔或限流孔过滤器已脏或阻塞，需要清洗。具体操作步骤参见二氧化硫监测仪的限流孔清洗步骤。

（7）常见故障及解决方法：见表 13-7。

表 13-7 氮氧化物监测仪常见故障及解决方法

序号	故障现象	故障原因	解决方法
1	样气流量不正常	限流孔阻塞	清洗或更换限流孔
		泵的抽气能力下降	更换泵
		漏气	检漏
2	臭氧流量不正常	同上	同上
3	自动零点偏高	反应池被污染	清洗反应池
		自动零阀和 NO/NO_x 阀之间漏气	检漏
4	反应池压力超出范围	漏气	检漏
		泵的抽水降低	更换泵
		压力传感器损坏	更换压力传感器

序号	故障现象	故障原因	解决方法
5	样气压力超出范围	漏气	检漏
		管路有堵塞的地方	检查管路
		压力传感器损坏	更换压力传感器
6	斜率超出范围	跨度气体不准确	重新校准 检验是否漏光、漏气
		漏气	
		漏光	
7	截距超出范围	校零时零点较高	重新校准
		漏光	检验是否漏光
		反应池被污染	清洗反应池
8	光电倍增管温度不在范围	风扇没有工作	检验接线是否正常
		制冷片损坏	检验制冷器是否损坏
9	仪器不运行或泵不转	电源未接通	检查线路

仪器出现故障或报警信息时，也可以利用诊断菜单的各项功能对仪器性能进行快速判断、查处仪器故障。

13.2 便携式废气监测仪器

13.2.1 定电位电解法烟气分析仪器

1. 仪器原理与结构

（1）定电位电解传感器原理：

定电位电解传感器主要由电解槽、电解液和电极组成，传感器的 3 个电极分别称为敏感电极（Sensing Electrode）、参比电极（Reference Electrode）、对电极（Counter Electrode），简称 SRC。见图 13-26。

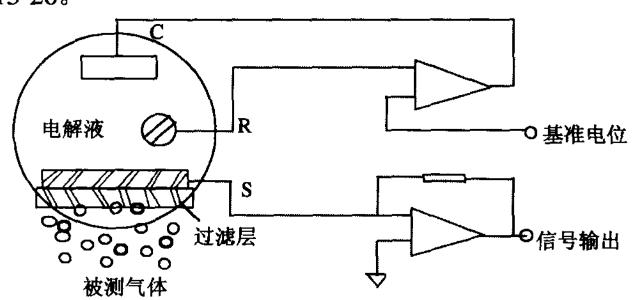


图 13-26 定电位电解传感器结构原理

传感器的工作过程为：被测气体由进气孔通过渗透膜扩散到敏感电极表面，在敏感电极、电解液、对电极之间进行氧化反应。参比电极在传感器中不暴露在被分析气体之中，其主要作用是为电解液中的工作电极提供恒定的电化学电位。

被测样品气体通过渗透膜进入电解槽，传感器电解液中扩散吸收的二氧化硫发生以下氧化反应：

$$SO_2+2H_2O \rightarrow SO_4^{2-}+4H^++2e$$

一氧化氮气体进入电化学气敏传感器后，一氧化氮在恒电位工作电极上发生电催化氧化反应：

$$NO+2H_2O \rightarrow NO_3^-+4H^++3e^-$$

在对电极上空气中的氧分子发生电催化还原反应：

$$O_2+4H^++4e \rightarrow 2H_2O$$

与此同时产生对应的极限扩散电流 i，在一定范围内其大小与样品气体的浓度成正比，即：

$$i=\frac{Z\times F\times S\times D}{\delta}\times C \tag{13-35}$$

式中：Z——电子转移数；

F——法拉第常数；

S——气体扩散面积；

D——扩散常数；

δ——扩散层厚度；

i——极限扩散电流；

C——样品气体浓度。

在一定工作条件下，Z、F、S、D 和 δ 均为常数。因此，电化学反应中流向工作电极的极限扩散电流 i 与被测的二氧化硫浓度 C 成正比。

（2）定电位电解法烟气监测仪器的结构：

定电位电解法便携式烟气监测仪主要由三部分组成，即烟气预处理装置、气路系统和电路系统。

由于烟道内的温度高于环境温度，样品气被采集出烟道后将产生结露，结露水将对烟气中的 SO_2 产生吸附溶解损失并影响传感器的正常工作，因此便携式烟气监测仪烟气预处理装置要完成样品气的加热及烟尘颗粒物的过滤、冷凝和脱水工作。机内气路系统完成经过预处理的样品气的抽取和输送等功能（见图 13-27）。电路系统完成气电转换、信号放大、数据处理、数据显示打印和仪器工作状态控制等功能。

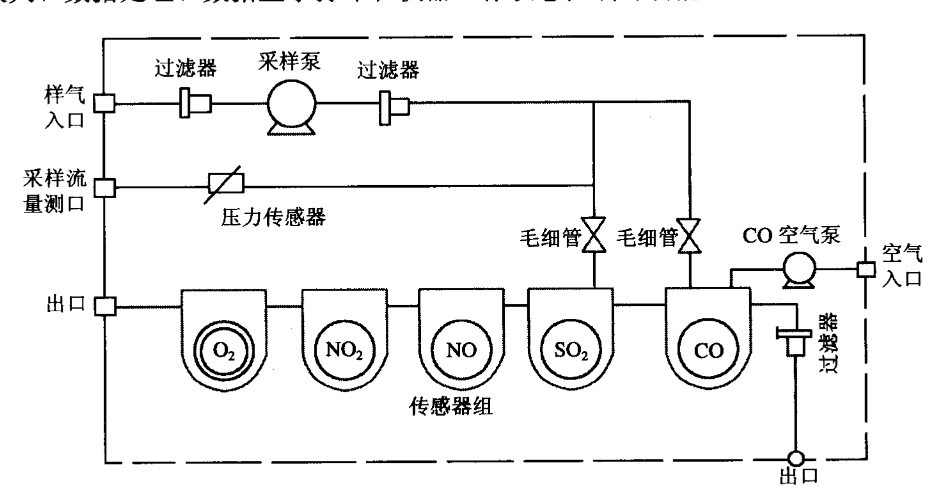


图 13-27　定电位电解法烟气监测仪器气路结构原理示意图

便携式烟气监测仪烟气预处理装置部分，依不同的仪器设计有不同的结构，其目的均是为了达到使送入监测仪器的样品气为较为纯净的气态物质，以保证仪器的正常运行。

随着监测技术和材料技术的发展，新的处理技术不断应用到便携式气态污染物检测仪器中来。例如德国 TESTO－350x1 型烟气分析仪，运用了非加热式烟气前处理装置，在系统内对 SO_2 只有 0.3%～0.4%的吸收，符合相关标准对仪器的要求。

加热式烟气前处理装置实现了仪器全面使用充电电池操作（而加热系统则必须使用电源操作），具有体积轻巧、烟气处理部分内置放分析仪内和没有因发热或机械所产生的操作问题的优点。

（3）便携式烟气监测仪器的工作过程：

泵启动后，烟气通过烟尘过滤器滤掉粗烟尘，过滤后的烟气经过滤器进入气水分离器，在气水分离器内水分与烟气分离，基本洁净的干烟气经过薄膜泵进入传感器气室，在气室内扩散后，采集的烟气从气室出口排出仪器。

气室内扩散的烟气使传感器产生氧化-还原反应，传感器输出微安级的电流信号，该信号进入前置放大器后，通过电流/电压变换、信号放大，在前置放大器的输出端形成 0～2 000mV 范围内变化的 mV/ppm 模拟量定量比例值。因为单片计算机不能识别模拟量信号，前置放大器输出的模拟量信号进入模拟/数字转换器，将模拟信号转换为计算机可以识别的数字信号。此信号进入单片计算机后，计算机按编排的程序对其进行数据处理，并将处理后的测试数据送到显示屏显示，在执行打印程序时，此数据由微型打印机打印。

由于仪器的单片计算机在执行数据处理程序时，还要应用诸多由用户输入的参数，这些参数的输入采用人机对话的方式在仪器面板的显示器显示输入要求，由用户用仪器面板上的按键键入。电路系统的驱动器用来驱动抽气泵的工作，驱动器由单片计算机根据程序要求来触发。

2. 定电位电解法烟气监测仪的标定与校准

由于定电位电解传感器的损耗，便携式烟气监测仪器的灵敏度将不断降低。因此定电位电解法便携式烟气监测仪至少应该半年标定一次，有条件的使用者应在每次使用前标定一次或每月标定一次。

标定需标准气体、防腐气袋、流量计、秒表。标准气体浓度值应选择在仪器量程的 20%～30%、50%～60%和 80%以上。标定前首先用标准气将气袋清洗 3 次，然后将标准气注入气袋备用。将流量计与便携式烟气监测仪进气口连接，启动便携式烟气监测仪，调节流量计流量，使其达到仪器说明书规定的流量，当仪器在空气中完成倒计时自检校准完零点，进入标定状态后，将装有标准气的气袋与流量计进气口连接，同时开始用秒表计时。当仪器读数达到标准气浓度的 90%时，读取秒表时间，此时间为仪器的 T_{90} 响应时间，每次标定后该时间应该留档，用以比较传感器灵敏度衰减趋势。当计时达到 3min 时，执行标定操作，然后结束标定。除去气袋，使仪器抽入空气，清洗传感器。当仪器显示值达到 10mg/m^3 以下时，可以关闭仪器，至此仪器标定结束。

Testo 350xL 烟气监测仪的标定方法

Testo 350xL 是 5 组分便携式烟气监测仪器，下面仅以 SO_2 传感器的标定为例，说明其标定过程。

①气路的连接：将 SO_2 的标气直接接到烟气探针上，气体压力不得超过 30hPa，仪器右侧的排气孔要保持畅通；

②仪器操作：MENU→SENSORS→OK→RECALIBRATION→SO_2 然后输入标气的准确含量值（ppm），确保通入标气，按“START”，开始标定；

③等到显示数据稳定后，按“OK”确认和存储。

注意事项：

①标定前必须确保所用标气的标称含量准确，最好使用新生产的标气；

②标定前和标定过程中要确保气路（转接气管和探针内部气路）的干燥；

③从标气瓶到探针的转接气管要使用对 SO_2 无吸附的管线，并确保整个气路不漏气，是否漏气可从 Testo 350xL 的 O_2 读数上看出，其读数应该是 0ppm，若不为零证明有空气被抽入；

④使用小于 500ppm 的标气标定仪器后，仪器的精度会在标气含量值附近得到提高，但在高含量的范围，仪器的精度会有所降低。

KM 9106 烟气监测仪的标定方法

KM 9106 是 5 组分便携式烟气监测仪器，其标定程序如下：

①开机后，在主页面按[SET/CAL ENTER]键两次，仪器显示：[ENTER SERVICE CODE]；

②按⇧、⇩键输入四位密码“2584”，按[SET/CAL ENTER]键确定；

③在仪器显示“CALIBRATE SENSOR”（校准传感器）页面时，用⇧或⇩键选择至“YES”，按[SET/CAL ENTER]键进入；

④仪器显示“SET ZERO LEVEL”，选择“NO”按[SET/CAL ENTER]键；

⑤页面将显示“SET SPAN LEVEL”，选择“YES”进入；

⑥在“SELECT SENSOR”页面，用⇧、⇩键选择欲标定传感器的种类后按下[SET/CAL ENTER]键；

⑦此时仪器将示：[SET SPAN LEVEL ppm 00000]，接通标气，按[SET/CAL ENTER]键移动光标，通过⇧、⇩键键入标准气体的浓度（ppm 表示）；

⑧按[SET/CAL ENTER]键，仪器将进行自动校准。大约 5min 后，待欲标定气体的数值充分稳定、“INSTABLLTY”降至 0 后，按[SET/CAL ENTER]键确定，退出标定程序“PRINT MEMORY”选择“NO”确认，“EDIT MEMORY”选择“NO”确定，“EXIT SERVICE MODE”选择“YES”

确定，即退出标定程序；

⑨退出后用清洁空气充分清洗传感器并按上述步骤使用其他浓度的标准气体进行标定。

TH 990烟气监测仪的标定方法

（1）二氧化硫的标定：开机后仪器自检，在仪器自检完成前 10s，按[贮存]键，接着按[递增]键，仪器显示屏上半部显示 SO_2 及闪烁的数字，显示屏下半部显示测量的 SO_2；选择满量程范围约 50%浓度的标准气体；也可根据用户平时的测量范围选择适当量程的气体进行标定。具体步骤为：

①仪器流量调到 0.7L/min，并从进气口接通标准气，稳定 3min；

②当测量的 SO_2 浓度稳定下来后，用[移位]、[递增]、[递减]三键配合修改闪烁的数字使得显示值和标气相同；

③按[选项]键，转到 O_2 的标定。

（2）O_2 的标定：具体步骤为：

①以 0.7L/min 流量抽取空气，显示屏应该显示 21.0%，如果不是 21%则需重新开机；

②输入氮气，O_2 显示应为 0～0.3，超出此范围，则要标定；

③待测量的数值稳定下来后，用[移位]、[递增]、[递减]三键配合修改闪烁的数字，使得 O_2 显示在 0～0.3 范围内。修改数字时，当数字为 3 个零时，按[递增]键，3 个数为正，表示相加；按[递减]键，3 个数字为负，表示相减；

④按[选项]键进行 NO、CO 的标定，标定方法同 SO_2 标定方法；

⑤标定完后，按电源开关，关机即可；

⑥仪器出厂前已通过标准气体标定，在没有标气的情况下，不可随意进入标定状态。

3. 定电位电解法烟气监测仪应用注意事项

（1）定电位电解法烟气监测仪的取值方法：

在应用定电位电解法烟气分析仪（Testo 350xL、KM 9106、TH 990）时，其测试方法为，仪器在空气环境中进入测量状态，将采样枪送入烟道，3 min 时打印第一个监测数据，以后每 2 min 打印一个数据，共打印 6 个数据后，将采样枪取出烟道外，用环境空气清洗仪器，当仪器读数降至 10 mg/m³ 以下时，再次将采样枪送入烟道，依照相同方法进行第二组数据的测试。将每组的 6 个监测数据求和后取平均值，作为本组数据的监测值。

（2）定电位电解法烟气监测仪应用注意事项：

①仪器使用前一定要在清洁空气中开机进行自检，待倒计数到零时再进行采样。

②当仪器进入测试功能后，将采样枪放进采样孔并用棉布塞紧使之不漏气（有条件时应监测仪器抽气流量），同时开始计时，3 min 时开始读取测量显示值，数值稳定后，记录测试数据。

③数据记录完毕将采样枪取出，置于环境空气中，清洗传感器至仪器读数在 10 ppm 以下时，将采样枪放进采样孔进行第二次测试。

④需要注意在多次测试过程中，仪器应该一次开机直至测试完毕，中途不能关机重新启动，以免仪器零点变化。

⑤测量完毕后，不要立即关机，仪器必须在清洁空气中保持运行 5～10 min，待仪器

气体显示值降至 10 mg/m^3 内，方可关机或停泵。否则，传感器容易“中毒”并加速传感器的损耗。

⑥测试过程中，定期观察水收集器内是否存水，如果存水较多，应该暂停测试，拧开水收集器，倒掉水。

⑦每次测试完毕后，甩干导气管中的存水。

⑧每次工作前，仔细检查过滤器是否清洁。滤芯如变黑，必须立即更换。

⑨对于使用充电器的仪器，不论是否经常使用，至少每隔 3 周应充电一次。

⑩仪器标定、校准、测试的采样流量应该是一致的，均应符合仪器设计流量。

⑪应根据定电位电解传感器的交叉干扰特性，确定仪器的使用范围。定电位电解传感器的交叉干扰特性见表 13-8。

表 13-8　定电位电解传感器交叉反应参考数据

传感器	不同干扰气体的干扰率（%）					
	CO	H_2S	SO_2	NO_2	NO	Cl_2
CO	100	100	150	−50	100	−90
CO/F	100	<5	<5	<−5	—	—
SO_2	<5	500	100	−100	<5	−100
SO_2/F	<5	<5	100	<−5	<5	—
NO	<5	500	50	10	100	−100
NO/F	<5	<5	<5	<5	100	—

注：有“/F”为带过滤膜传感器。

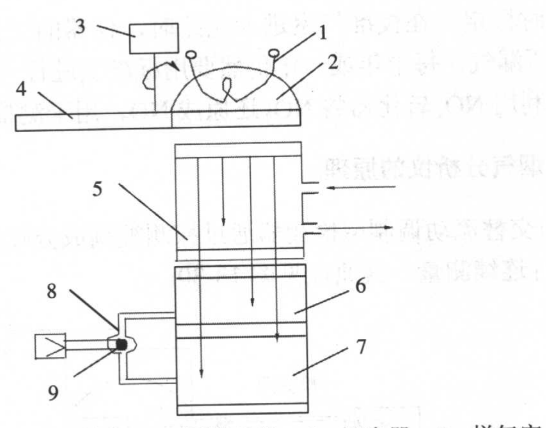
13.2.2 非分散红外法烟气分析仪

便携式非分散红外法烟气分析仪是最近推出的新型烟气测量仪器，它应用了与固定的 CEMS 相同的检测原理，吸取了便携式定电位电解法测量仪的特点，具有便携式定电位电解法测量仪轻便、测量直接读数、使用方便等特点，又排除了便携式定电位电解法测量仪传感器使用寿命的限制和易产生交叉干扰的缺点，使之成为比较理想的便携式烟气分析仪器。

1. Model 3080 烟气分析仪的原理

Model 3080 烟气分析仪是基于非分散红外线吸收原理，利用一定波长的红外的吸收衰减来测量气体的浓度值。

红外光束通过滤光片、样气池到达检测器，在样气池与红外光源之间有一个由同步马达带动的切光器，将红外光束变成交替的脉冲光源，如果样气池中有吸收，由微流量传感器产生脉冲电信号。检测部分是由前后两个吸收室组成。吸收带中心部分在检测器前吸收室首先被吸收，而边缘部分则被后吸收室吸收。前后吸收室的吸收大致相同。前吸收室和后吸收室之间通过一个微流量传感器相连。光学检测器结构见图 13-28。



1—红外光源；2—反射体；3—同步马达；4—切光器；5—样气室；
6—前吸收室；7—后吸收室；8—毛细管；9—微流量传感器

图 13-28　光学检测器结构示意图

两个吸收室形成串联型气动检测器（见图 13-29），前吸收室光程较短，只能吸收光谱的中心部分；后吸收室采用了光锥结构，使前室没有被吸收的光谱在后室全部被吸收掉。由于不同气体吸收光谱的重叠部分是在吸收谱带的边缘部分，因而通过选择合适的填充气体的浓度，可以使重叠部分的光谱在前室的吸收等于后室的吸收。这样，非分散红外的“横向灵敏度”干扰即可等于零。

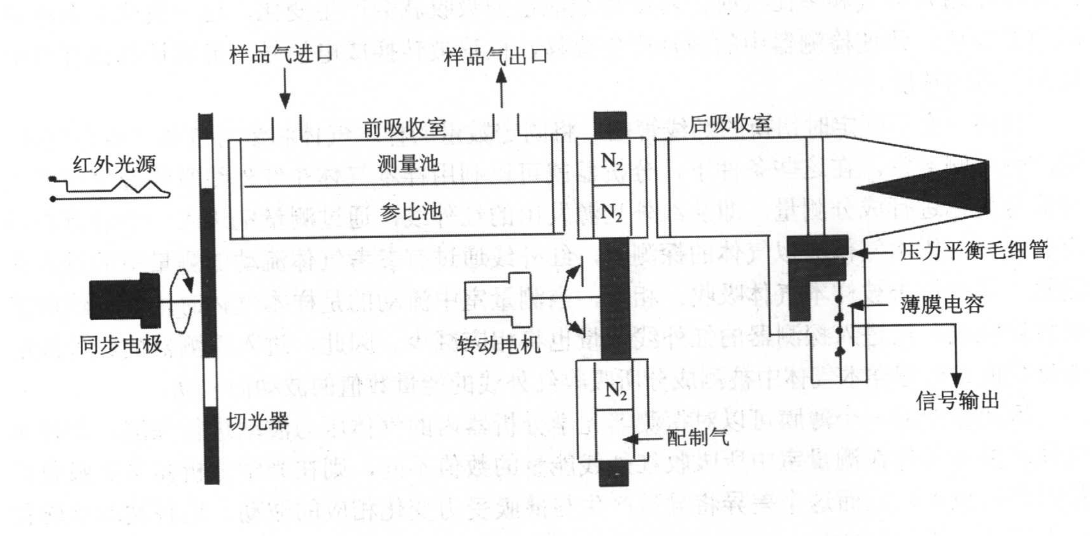


图 13-29　红外线气体分析器结构示意图

另外，由于技术的发展，非分散红外可以做成多组分气体分析器。同一个检测器可以将被测气体和背景气体（横向灵敏度的）同时检测出来，然后采用数据处理方式进行自动补偿。

用多组分不分光红外模块可以在光路中插入一个校准气室。校准气室中可以填充一定浓度的被测气体，产生相当于终点标准气的气体吸收信号。因而，可以不需要标准气

就实现仪器的定时标定。在校准气室进入光路时，仪器的工作室必须通高纯氮气。为了验证校准气室是否漏气，每半年或一年仍然要用标准气进行一次对照测试。

测量 NO_x 时利用 NO_x 转化器将 NO_2 还原成 NO，用于测量 NO_x（$NO+NO_2$）的浓度。

2. PG-250 烟气分析仪的原理

PG-250 采用交替流动调制型检测器通过探测被测成分吸收的红外线数量，对被测成分的浓度波动进行连续测量。其原理见图 13-30。

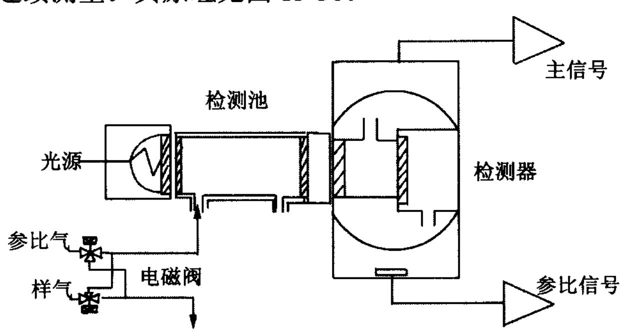


图 13-30 交替流动调制技术原理示意图

在电磁阀的精确控制下，样气和参比气体（参比气体为已知气体）以恒定的流量被交替地注入到检测池内。红外线光源发出的红外光通过检测池后被检测器检测。当检测池内顺序通入样气和参比气时，对红外线能量的吸收就会产生变化，这一变化又会造成压力的变化，致使检测器中的薄片产生位移，位移被转换成电信号，最后计算出样气中待测气体的浓度。

利用一个不断定时切换的螺线管阀，将固定数量的样本气体和参考气体（零点气体）轮流输入测量室。在这些条件下，分析器就可以利用样本气体在红外线吸收过程中产生的信号变化进行成分测量。即从红外光源发出的红外线，通过测量室进入一个装有在固定条件下与样本气体类似气体的探测器，红外线通过有参考气体流动的测量室后进入探测器，其能量未被样本气体吸收；相反，当测量室中流动的是样本气体时，红外线的能量将被吸收，而进入探测器的红外线数量也将相应减少。因此，进入探测器的红外线的能量数值将随着样本气体中被测成分所吸收红外线的能量数值的波动而波动。

探测器中的一个薄膜可以对探测器光学分析器内的气体压力波动进行探测。如样本气体和参考气体在测量室中所吸收红外线能量的数值不同，则在光学分析器中所吸收能量的数值也不同，而这个差异将导致产生与薄膜受力变化相应的波动。这种波动被转化成电信号，放大并输出。

因此，只要测量室中被测成分的浓度没有变化，薄膜就不会产生震动，这样，如果样本气体管道和参考气体管道中流动的是同样的气体（如本仪器使用的参考气体），或气体流动被中止，探测器上就不会有输出信号，也就不会出现零点漂移的情况。

NO_x 分析器的原理为向样本气体中输入一定量的 O_3，样本气体中的部分 NO 将与 O_3 反应，被氧化成 NO_2。生成的部分 NO_2 处于激发态（NO_2*），这部分 NO_2 恢复常态时将发出光线。这种现象被称做化学发光。

$$NO+O_3 \rightarrow NO_2^*+O_2$$

$$NO_2^* \rightarrow NO_2+hv$$

这个反应的速度极快，只有 NO 参加反应，且基本不受其他气体的影响。如果 NO 浓度较低，发光量也相应较低。这种测量 NO 浓度的方法被称为化学发光法（CLD）。

采用 PG-250 分析仪分析气体时，样本气体被分成两部分：一部分利用 NO_x 转化器将 NO_x 还原成 NO，用于测量 NO_x（$NO+NO_2$）的浓度；而另一部分，如上所述，被用作 NO 样本气体。

同时，通过空气过滤器吸入的空气经电子冷却器冷却后，被导入一个反应室用于 O_3 的供应。

在反应室中，样本气体与臭氧反应并将发出光线，这些光线将被光电二极管探测。

3. 非分散红外法烟气分析仪的故障诊断与处理

（1）无显示：

原因：
- 屏幕太暗
- 屏幕太亮
- 液晶破坏

解决方法：
- 按亮度调整键将屏幕调亮
- 按亮度调整键将屏幕调暗
- 与最近的堀场代表联系

（2）无输出信号：

原因：
- 没有气流
- 接头断开连接

解决方法：
- 确认样本气体管道没有断开连接；确认气泵可以正常工作
- 重新接好接头

（3）输出信号微弱：

原因：
- 量程设置不当
- 调零校准不正确
- 量程校准不准确
- 催化效率低下（NO_x 分析器）
- 原电池式氧传感器破损（氧传感器）

解决方法：
- 设置适当量程
- 重新进行调零校准；确认校准气体已被加压
- 重新进行量程校准；确认校准气体已被加压
- 更换催化管（NO_x 转化器）
- 更换原电池式氧传感器

（4）输出信号过强：

原因：
- 量程设置不当
- 调零校准不正确
- 量程校准不正确

解决方法：
- 设置适当量程
- 重新进行调零校准；确认校准气体已被加压
- 重新进行量程校准；确认校准气体已被加压

（5）读数不稳定：

原因：
- 气体流速不稳定
- 催化效率低下（CO、SO_2分析器）
- 校准气体流量不足

解决方法：
- 检查过滤器是否太脏或超过更换间隔；检查气泵是否超过更换间隔，如超过，请及时更换
- 检查催化管是否超过更换间隔，如超过，请及时更换（零点气体净化器）
- 请务必首先注入校准气体，再进入校准屏幕

（6）噪声太大：

原因：
- 仪器上冷凝物累积过多
- 工作环境中有巨大震动

解决方法：
- 温度的骤然变化将会导致冷凝物的累积，应使仪器在规定范围内且较稳定的温度下工作，并等待冷凝物充分蒸发
- 更换工作环境

（7）没有气流：

原因：
- 酸雾吸收器被堵塞
- 样本气体过滤器被堵塞
- 气泵工作效率低下
- 气泵不工作

解决方法：
- 更换酸雾吸收器
- 更换过滤器
- 更换气泵
- 更换气泵

13.3 便携式烟尘（油烟）采样器

13.3.1 便携式烟尘（油烟）采样器仪器原理

由于烟气流速与烟气动压和烟气温度的平方根成正比，因此可根据测得的烟气温度和烟气动压算出对应的烟气流量。

仪器采用颗粒物等速采样原理：将烟尘采样管由采样孔放入烟道中，将采样嘴置于测点上，正对气流方向，皮托管测量烟道气体流速，按等速采样要求抽取一定量的含尘气体，根据滤筒捕集的烟尘重量以及抽取的气体体积，用称量法测得烟尘重量，计算颗粒物的排放浓度及排放总量。

仪器的微处理器测控系统根据各种传感器检测到的静压、动压、温度及含湿量等参数，计算出烟气流速、等速跟踪流量，测控系统将该流量与流量传感器检测到的流量相比较，计算出相应的控制信号，控制电路调整抽气泵的抽气能力，使实际流量与计算的采样流量相等。同时微处理器用检测到的流量计前温度和压力，自动将实际采样体积换算为标况下的采样体积。

在烟尘采样的同时测量烟道内的含湿量，测量原理为微处理器控制传感器测量，采

集湿球、平球表面温度以及通过湿球表面的压力及排气静压，结合输入的大气压，同时根据湿球表面温度自动查出该温度下的饱和水蒸气压力（P_{bv}），根据公式计算出烟气含湿量。

仪器具备含氧量测量功能，将采样管放入烟道中，抽取含有 O_2 的烟气，使之通过 O_2 电化学传感器，检测出 O_2 的瞬时浓度，同时根据检测到的 O_2 浓度，换算出空气过剩系数α。

仪器可测量烟气瞬时浓度及其排放量，将采样管放入烟道中，抽取烟气，进行除尘、脱水处理后，使之通过定点位电化学传感器或红外传感器烟气的瞬时浓度；同时仪器根据检测到的烟气排放量等参数计算出 SO_2、NO 的排放量。

在进行油烟采样时，用等速采样法抽取油烟内排放筒的气体，使油烟吸附截留在油烟雾采集头内，将已收集油烟的采样滤芯（不锈钢纤维或钢玉滤芯）置于带盖的聚四氟乙烯套筒中，带回实验室，用四氯化碳溶剂超声清洗，移入比色管中定容，用红外分光法测定油烟含量，输入微电脑计算出油烟排放浓度。

13.3.2 仪器维护和常见问题及处理方法

1．WJ-60B 型皮托管平行全自动烟尘（油烟）采样器

（1）烟尘泵的维护：

①及时加酒精清洗：因烟气中 SO_2 气体浓度很高，对烟尘泵泵体的腐蚀很强，所以在泵连续使用 500h 左右或仪器放置长时间不用时，应对烟尘泵进行清洗。

方法为打开仪器左侧酒精入口压盖，用洗耳球吸取酒精约 50ml 倒入，盖上压盖，将仪器设置流量为 20L/min，运转 20min 即可。

②及时更换干燥筒过滤芯：过滤芯是用水来过滤烟气中的细小颗粒物，以保护烟尘泵，防止卡泵。但若使用时间久了，颗粒物多了，易堵住进气管道，造成负载增大，久了会烧坏烟尘泵。所以当过滤芯阻力大于 3kPa 时，应对过滤芯进行更换。

检查过滤芯阻力大小的方法是：将仪器设置流量为 20L/min，不带干燥筒运转，记下屏幕显示计压数值。直接接上干燥筒，再记下屏幕显示计压数值，两数值之差即为过滤芯的阻力。

更换过滤芯的方法为：从干燥筒气嘴上逆时针旋下过滤芯体，取下过滤芯体更换即可。

（2）烟气泵的维护：

①及时更换气/水分离器滤芯和过滤器：前级气/水分离器是为了过滤烟气中的尘粒和水分，使用中要及时将过滤水倒掉，安装时必须拧紧，不能漏气；后级过滤器是为了校零和清洗时过滤灰尘用的，现场校零和清洗传感器时一定要接上过滤器。

如发现气/水分离器滤芯和过滤器变色时，应及时更换。

②定时检查烟气枪是否堵塞，及时清理烟气枪内的灰尘，当测量烟气过剩系数偏高，SO_2 或 NO_x 浓度偏低时，应注意检查管路是否有堵塞。

③仪器中所用 O_2、SO_2、NO 或 CO 电化学传感器的使用寿命是两年。如果仪器使用满两年，要考虑将仪器发回厂里更换传感器。

（3）铂电阻的维护：

铂电阻是用很细的铂金丝做成的，其抗震性很差，所以在使用时应轻拿轻放。测量烟温时，如发现测量值很大，首先应检查铂电阻是否已断。

检查方法为：将铂电阻放在环境中，用万用表的“Ω”挡测量铂电阻插头的阻值，正确的阻值应为[100＋0.39×环境温度（℃）]Ω，如测量阻值无穷大，则说明铂电阻已断，需更新铂电阻。

（4）含湿量传感器的维护：

测量含湿量，需将小水筒内加入一定量的水。测量过程中切勿将小水筒倒立，以防水被抽到仪器内而损坏仪器中的传感器。测完含湿量后应及时拧下水筒将水倒掉，并将纱布拧干。

测量时如干球温度或湿球温度显示出现乱字符，则温度传感器已坏，请将含湿量传感器寄回厂里维修。

（5）采样器主机的维护：

①遇有静电的现场，测量时烟枪的外壳必须接地，特别是铂电阻（测温棒）测量时一定要接地。找一根导线将铂电阻金属外壳与大地（周围金属物）相连，或者是通过别的测温装置测出温度输入到主机。

②仪器采样时，主机必须与周围的金属物体绝缘。

③压力校零时，主机上的“＋、－”气嘴一定要悬空，采样时“＋”皮托管必须正对气流，与主机连接的管路不能弯折、堵塞、破损。烟道采样口必须堵住。

④干燥瓶内的干燥剂应有充分的干燥能力，如果由蓝变红约 2/3 时，应及时更换干燥瓶内的干燥剂。采样时最好备一瓶干燥剂待用。

⑤仪器的烟温和含湿量，每次开电源都必须测量。如果不测量也必须输入，即光标确认。否则，会出现程序紊乱，不能正常工作。

⑥当发现仪器程序工作不正常时，注意检查仪器的含湿量值。如果含湿量值出现 0.1%，则说明含湿量没有测量，将含湿量数值输入或对含湿量进行测量，问题便可解决。

⑦采样过程中当出现标准干烟气流量为零时，请检查烟道直径与套管（烟道壁厚）是否输入正确，现场是否有动压、流速。如果动压为零，要检查“＋、－”皮托管连接是否正确，“＋”皮托管是否正对气流；或在采样状态，拔掉仪器上“＋、－”皮托管，用手堵住“＋”端，这时应该有动压、流速和标准干烟气流量显示。如果正常，表明仪器工作正常，问题出在现场工况。

⑧常见故障排除，见表 13-9。

表 13-9　WJ-60B 型皮托管平行全自动烟尘（油烟）采样器常见故障及排除

故障现象	可能原因	排除方法
打开仪器电源开关，无任何显示	未接通电源	接通 220V 电源
	仪器保险丝烧坏	更换保险丝
测量动压为零或负值	测量前未调零	调零
	皮托管接反	更正连接
	管路漏气	重新安装
	调零时为悬空	重新调零

故障现象	可能原因	排除方法
采样时流量计前压力≤－20kPa	管路堵塞	疏通流路
	滤筒型号差异	使用标准滤筒
采样时流量计前压力≥－3kPa	管路漏气（锅炉流速太低时为正常）	密封管路
采样时计算流量偏大	采样嘴选择过大	选小采样嘴
采样时计算流量偏小	采样嘴选择过小	选大采样嘴
采样泵转速达到最高，流量仍然跟踪不上（但不为零）	流路堵塞	疏通流路
	采样泵积垢	清洗采样泵
显示屏显示不清晰	对比度不适当	调节对比度
泵运转但显示流量为零	流量计故障	与厂家联系
启动采样泵，泵不转	泵卡住	恢复初始设置
	泵电机烧坏	更换

2. TH-880系列微电脑智能油烟（烟尘）平行采样仪

（1）应用注意事项：

①仪器通电时需使用三相插座，仪器机壳接地；在静电场所，采样杆需接地。

②为了用户在工作时能安全使用本机，随机备用鳄鱼夹地线两根，使用时分别夹注机壳与烟枪接地位置即可。

③本仪器采用高精度传感器，严禁超载使用，以免损坏传感器。

④热电偶测量范围为 0～400℃，如果热电偶折断，或接插件接触不好，热电偶温度值（T_S）可手动修改。

⑤当动压小于 5Pa 时，动压内定为 5Pa，泵继续工作。

⑥每次测量前，含湿量传感器中湿球应加水湿润。

⑦若动压或流量计前压力超量程，微机将只分别显示 1.5kPa、30kPa，泵因自保护有可能出现暂停现象。

⑧打印机换纸的操作：关断电源，取下打印机盖板，用手指向内夹住打印机两侧的活动舌头，将打印机取出，把卷纸轴取下，套上新纸卷，将纸接入打印机导槽内。接通电源，按“SEL”键使指示灯亮，再按“LF”键使机头转动，将纸送入机头下面的入纸口，直到纸从前方露出为止。然后关断电源将打印机装回原处（详细操作见打印机说明书）。打印机工作温度为 0～40℃，超过此范围打印机不工作。

⑨含湿量自锁航空插头在插入或拔起时应注意：插入时应捏住插头尾部，拔起时应捏住自锁扣。

⑩烟道内静电干扰较大时，可先测烟温，然后采用手动输入烟温数值，并在正式采样中从主机上拔除热电偶传感器，以避免高压静电干扰。

⑪严禁使用 220V 交流电直接接入采样泵，或将 380V 电源接入主机，由此引起的电机或仪器的损坏，其责任由用户自负。

⑫在采样中，如果停电或无意关机，当时的仪器状态可保存，来电或开机后仪器继续工作。

（2）常见问题的处理：

①开机无显示首先检查仪器的外部交流电源是否正常，若正常则有可能是仪器的插

座接触不好、保险管烧坏或电源线内部折断。

②一接通电源泵就转：

可能性有：双向可控硅击穿；光耦坏（在电源板上更换）。

③电机转但仪器抽气流量小或无流量，有两种情况：

第一种情况，仪器空载时抽气流量小或无流量，这说明抽气泵本身存在问题：抽气泵刮片破损；可能电机与泵头间脱开造成的。

第二种情况，仪器采样后抽气流量小或无流量，可能性有：烟道内负压（静压）太大；烟道内含尘量太高，造成滤筒内阻力过大；抽气泵长期使用后，泵过滤器积尘太多而使负载过重。

④打印机不打印或打印内容乱：打印机与仪器电路板之间有两套连接线，打印机排线和电源线；打印机无电源可造成打印机不打印且打印机面板灯熄灭；打印机面板灯亮时，可能是灰色排线接触不良造成不打印或打印混乱的字符。

⑤当仪器遇到静电电网或电压异动、电磁波等外环境的干扰时，仪器就会出现显示乱、流量在 60L 不动、采样泵不受控、按键不起作用等现象，当干扰消除后，将仪器静置一段时间再重新开机，一般会恢复正常。

3. 3012H 系列自动烟尘（气）测试仪

常见故障及排除，见表 13-10。

表 13-10 3012H 系列自动烟尘（气）测试仪常见故障及排除

故障现象	可能原因	排除方法
打开仪器电源开关，无任何显示	未接通电源	接通 220V 电源
	仪器保险丝烧断	更换保险丝
测量动压为零或负值	测量前未调零	调零
	皮托管接反	正确连接
	管路漏气	正确操作
	调零时未悬空	重新调零
采样时计算流量偏小	采样嘴选择过小	选大采样嘴
采样泵转速达到最高，流量仍然跟踪不上（但不为零）	流路堵塞	疏通流路
	采样泵需清洗	清洗采样泵
	滤筒型号差异	使用标准滤筒
	泵清洗口漏气	将泵清洗口封紧
	流速大，烟道负压大	选小采样嘴
启动采样泵，泵不转	泵卡住	正确维护或维修
	电机烧坏	
	动压为零，计算流量为零	正常现象
测量风量偏离过大	$\Phi 4\times 7$ 橡胶管堵塞	疏通橡胶管
	$\Phi 4\times 7$ 橡胶管漏气	更换橡胶管

13.4 烟气连续监测系统

烟气连续监测系统是指安装在固定污染源监测口对其排放的污染物浓度和排放率进行连续检测，实时跟踪监测数据的设备，也称为 CEMS（Continuous Emission Monitoring Systems）。

烟气连续监测系统由颗粒物 CEMS 和/或气态污染物 CEMS（含 O_2 或 CO_2）、烟气参数测定子系统组成。通过采样方式和非采样方式，测定烟气中污染物浓度，同时测定烟气温度、压力、流速或流量、含水量（或输入烟气含水分量）、含氧量（或 CO_2 含量）；计算烟气污染物排放率、排放量；显示和打印各种参数、图表并通过数据、图文传输系统传输至管理部门。

烟气连续监测系统分为颗粒物、气态污染物和烟气参数连续监测系统，以及监测数据处理传输系统。

烟道颗粒物监测目前主要采用近红外光源或激光光源对颗粒物进行不透明度测试，称为透射法。

气态污染物监测的方法原理依被测气态污染物的种类不同而采取的方法不同。SO_2 主要有非分散红外吸收法、紫外吸收法、荧光法、定电位电解法；NO 主要有非分散红外吸收法、紫外吸收法、化学发光法、定电位电解法。由于其采样分析方法不同，又分为直接抽取法、采样稀释法和烟道直接测量法。

监测污染物浓度、排放率和排放总量时，需要对烟气参数进行相应的在线测定，例如烟气温度、烟气湿度、烟气静压、环境大气压和烟气流速。

烟气流速连续测定的方法主要有皮托管法、超声波法、热平衡流量计法。

13.4.1 烟尘颗粒物连续监测技术

1. 光学技术原理

透光度是运用光学原理对粒子进行检测的经典方法，透光度的基本原理是基于恒定光通量的光通过粒子后产生衰减，通过对其衰减量的测定，测量单位体积内粒子的含量。

透光度是发射光与接收光之间的比，其定义为：

$$T=I/I_0 \tag{13-36}$$

式中：I——接受光强度；

I_0——无粒子光路中接收到的光强度；

T——透光度。

在运用光学法对粒子进行测量时，经常会用到不透光度的概念，不透光度用于表示被粒子遮挡后损失的光，其定义为：

$$O=1-T \tag{13-37}$$

式中：O——不透光度。

透光度和不透光度相对于粒子浓度（监测仪器的电流输出）均为非线性参数，见图 13-31。为了得到相对于粒子浓度的线性参数，在仪器的设计和参数的计算上引用了消光

度的概念，透光度、不透光度和消光度之间的关系见下式。

$$E=\log(1/T)=-\log(T)=kCL \tag{13-38}$$

式中：C——粒子浓度；

k——消光度系数；

L——光路长度。

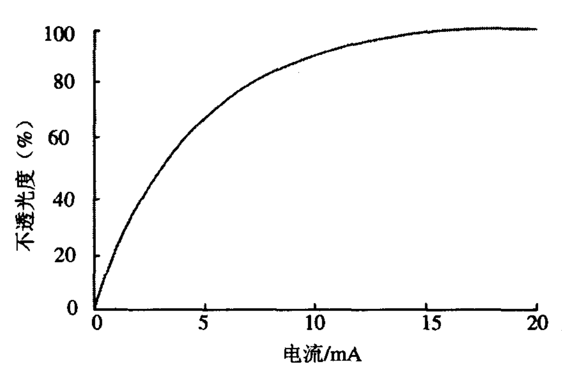


图 13-31　不透光度与电流关系图

光学测量原理将受到粒子的物理特性（如粒径大小、密度）的影响，在运用光学方法测量粒子浓度时，必须针对测量的颗粒物对光学一起进行标定和校准。图 13-32 给出了不同粒径的颗粒物浓度与消光度的经验近似值。从图中可以看出不同粒径对消光度的影响，图 13-32 颗粒物浓度与消光度关系图不能取代现场的标定和校准。

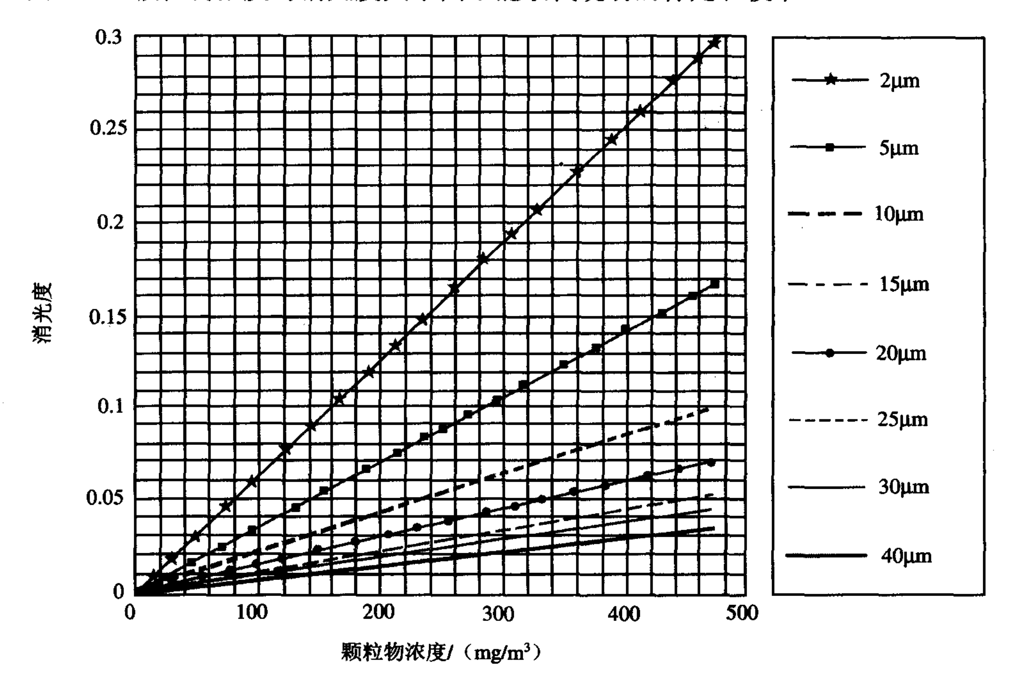


图 13-32　颗粒物浓度与消光度关系图

2. 单光程颗粒物监测仪器

（1）单光程颗粒物监测仪器的基本原理：

利用透射率法测量烟尘颗粒物浓度的原理是基于朗伯特-比耳定理而设计的。红外LED 或红外激光源发射器和接收器分别置于烟道两侧，由于烟气中颗粒物浓度的吸光效应，接收器接收到的光通量与烟道内颗粒物浓度有相应关系。朗伯特-比耳定理表明光通过含有颗粒物的烟气的透过率与 kCL 呈指数下降，即：

$$T_r=I/I_0=e^{-kCL} \tag{13-39}$$

式中：T_r——光通过烟气的透射率；

I_0——入射光强；

I——接收光强；

k——分子吸收率（与颗粒物直径、波长及系光度有关）；

C——颗粒物浓度；

L——光程。

对于稳定的介质和固定的波长，k 为常数，对于固定的烟道，L 为常数。因此 C 只与 I/I_0 有关。

（2）单光程颗粒物监测仪的基本结构：

透过率法测量烟尘浓度的结构原理见图 13-33。

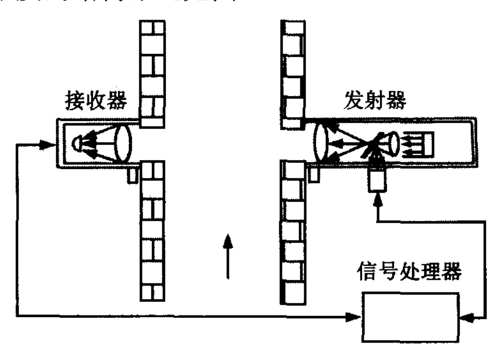


图 13-33 透过率法测量烟尘浓度结构原理示意图

发射器中的光源发出恒定的光通量，经透镜形成平行光，指向接收器。发射器中有专门的部件监测光源的强度和温度变化的补偿。接收器中透镜的焦点与发射器透镜的焦点在同一直线上，并将平行光聚至光敏元件上。被测颗粒物通过平行光时，对光产生遮挡，产生光损失，颗粒物浓度越高，对光的遮挡率越大，光损失越大，接收器的光敏元件的接收信号越小。由于颗粒物浓度的变化使接收器的光敏元件的接收信号随之变化，接收器的输出信号经数据处理器运算处理后，传送至控制显示部件。

在运行中，为了防止颗粒物对发射器和接收器造成污染，发射器和接收器靠近烟道端，均设计有气体反吹结构，使其运行时在镜头前形成气幕，保护镜头。

3. 双光程颗粒物监测仪器

（1）双光程颗粒物监测仪器的特点：

双光程颗粒物监测仪器将发射器和接收器部件装在同一个壳体中，安装在烟道同一侧，另一侧用反射镜取代了接收器。其优点是结构紧凑，更重要的是发射器光源和接收器的光敏部件是在同一温度下运行，克服了单光程监测仪器中的热漂移影响。

（2）双光程颗粒物监测仪器的结构及原理：

采用透射式双光程方法进行颗粒物连续测量的仪器由发射/接收装置、反射镜、计算装置、空气反吹附件、测量软件组成。

发射/接收装置的光路由发射机接收镜头组成一个系统（见图 13-34）。

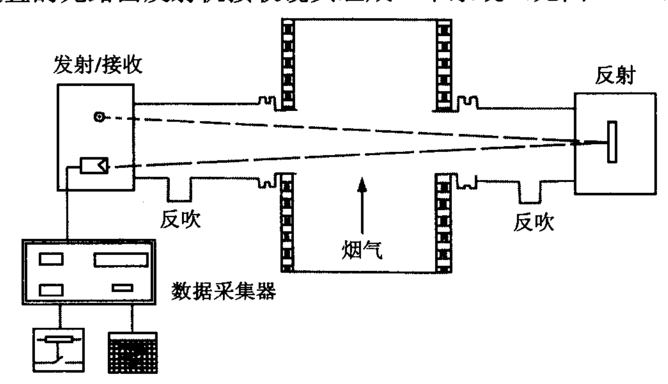


图 13-34 烟尘监测器原理示意图

光源是一个红外光源，光线从发射器发出，通过烟道中排放的含颗粒物的气体到达反射器，再从反射器返回到发射/接收装置。两次通过烟道减弱的光线记录在接收器中，并通过连接电缆以电信号的形式传送到计算装置。

红外线 LED 的发射能力取决于环境的亮度和能量损失。发射器的 LED 发出触发脉冲，因为测量时测量信号通过一个高通滤色镜过滤，所以基本不受日光干扰。校正和校准传送数值制定为每秒 50 个，以瞬时值表示。

接收器接收的光线数量 I（光通量）与 I_0（基线光通量）有关。I_0 表示选择在相对无颗粒物的情况下，接收器接收到的光通量，标定、校准时将其存储在系统中。

4. 外置式后散射光颗粒物监测仪器

（1）原理：

将一光束射入烟道，光束与烟尘颗粒相互作用产生散射，散射光的强弱与总散射截面成正比。当烟尘颗粒物浓度升高时，烟尘颗粒物的总散射截面增大，散射光增强。通过测量散射光的强弱，即可得到烟尘颗粒物的浓度。

其关系式如下：

$$N_{\mathrm{D}} = f(D)N = f(D)\frac{4V_{\mathrm{v}}C_{\mathrm{W}}}{3D^3 g} \qquad (13\text{-}40)$$

式中：N——测量敏感区颗粒物总数；

$f(D)$——颗粒物的粒径分布；

V_V——测量敏感区的体积；

g——重力常数。

应用 Mie 光散射理论，当颗粒物的粒径及折射率不变时颗粒的散射光强不变。设直径为 D 的单个颗粒被单位光强的光束照射后被设在后向的探测器接收到的光能为 e_D，如果不考虑光束的衰减及复散射，探测器接受到的总的散射光能（E）为：

$$E=\int_D e_D f(D)N\mathrm{d}D=C_w\frac{4V_V}{3g}\int_D e_D F(D)\frac{1}{D^3}\mathrm{d}D \tag{13-41}$$

因此：

$$C_w=[\frac{3g}{4V_V}/\int_D e_D f(D)\frac{1}{D^3}\mathrm{d}D]E \tag{13-42}$$

将光能线性地转换为电压信号，即：

$$E=rV$$

则：

$$C_w=[\frac{3g}{4V_V}/\int_D e_D f(D)\frac{1}{D^3}\mathrm{d}D]rV=kV \tag{13-43}$$

式中：r——光能与电压信号的转换系数；

k——综合系数；

V——电压信号。

（2）检测器结构：见图 13-35。

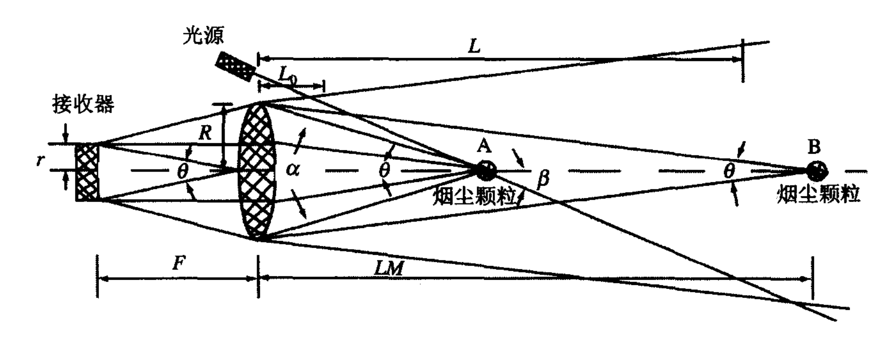


图 13-35 外置式后散射式烟尘检测器结构示意图

F 为接收透镜的焦距，R 为接收透镜的半径，r 为接收器半径。若接收透镜中心点到接受器的有效区域的立体张角为θ，则只有在镜头前立体张角为θ 范围内的颗粒发出的散射光可以通过接收透镜部分落在接收器上，光学系统的视场角为θ。以处于接收光轴上的颗粒为例，设颗粒对于接收透镜有效口径的立体张角为α，即颗粒立体张角α范围内的散射光由接收镜接收到，当$\alpha>\theta$ 时，仅立体张角在θ 内的散射光汇聚在接收器上形成电信号。透镜前距离 LM 的范围内光轴上的颗粒发出的散射光都只有张角为θ 的后向散射光进入接收器，如果忽略复散射及光束的衰减，等径颗粒在接收器上产生的光贡献与距离无关，此距离称为临界距离。当颗粒到透镜之间的距离增加时，即$\alpha<\theta$ 时，颗粒发出的散射光只要进入接收透镜就会被接收器接收到，随着距离的增加，在接收器上的光能

贡献随接收透镜到颗粒距离的二次方速度衰减。

为增大测量敏感区，可以使光源发出的光束有一个发射角，光束与视场交叉的部分为测量敏感区。一般使光束与视场的交叉部分尽量在临界距离内。

5. 内置式后散射光颗粒物监测仪器

（1）原理：

内置式后散射光颗粒物监测仪器使用一个固体光源。光源发出的光束通过探头外的取样区，在取样区内烟尘的颗粒造成光的散射。后向散射的光被聚焦到光学探测器上并转换成电信号输出，其输出信号与颗粒物浓度成比例。另外一个探测器可接收光源的部分能量，并形成比例电路用来对光源做自动补偿。

（2）检测器的结构：

内置式后散射光颗粒物监测仪器的光源采用高亮度的红外发光二极管，具有光源寿命长的特点。在结构设计中，光源发出的红外光经分光器分为两路，一路经透镜作为检测光去进行样品测定；另一路作为参考光送至参考光检测器，经参考光放大器、带通滤波器、检波器至电流分配器，使其与测量放大器的输出形成比例，用以补偿光源光通量变化带来的测量偏差。测量光送至颗粒物检测位置，颗粒物产生的散射光被信号检测器收集，经测量光放大器、带通滤波器、检波器至电流分配器，与参考光信号进行比例运算后，送至测量放大器。在测量放大器的零点、量程及放大量已固定的基础上，经模拟电路运算后的检测结果，送至 *V-I* 变换器输出与检测浓度对应的 4～20mA 电流信号，或直接在仪表上显示测量值。内置式后散射光颗粒物监测仪结构见图 13-36，应用结构见图 13-37。

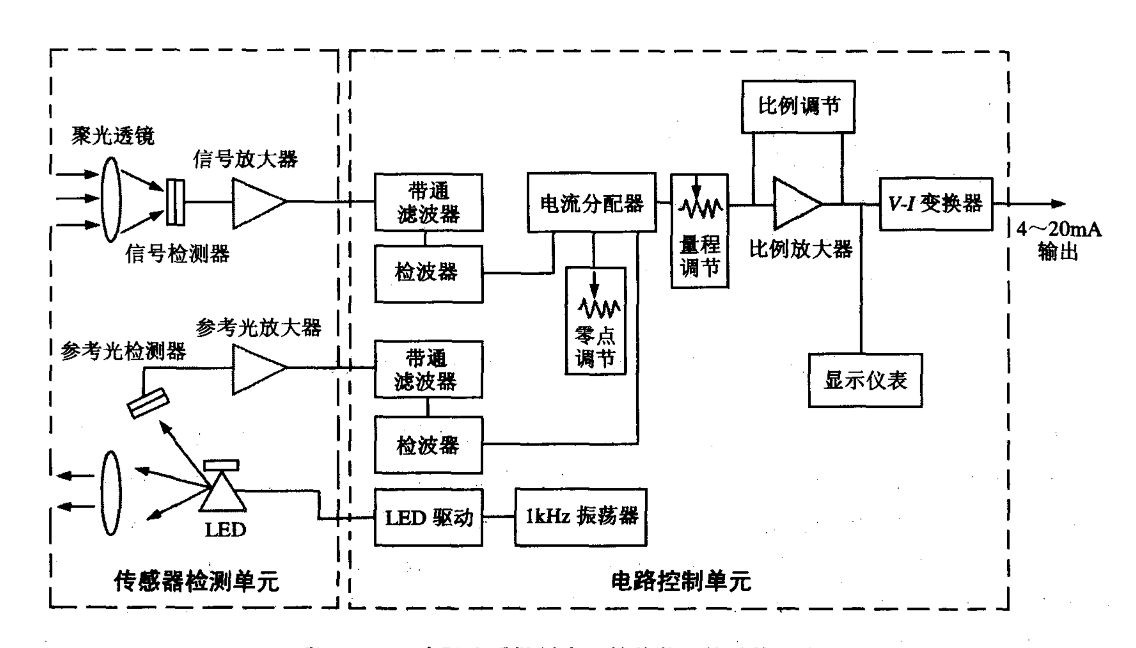


图 13-36 内置式后散射光颗粒物监测仪结构示意图

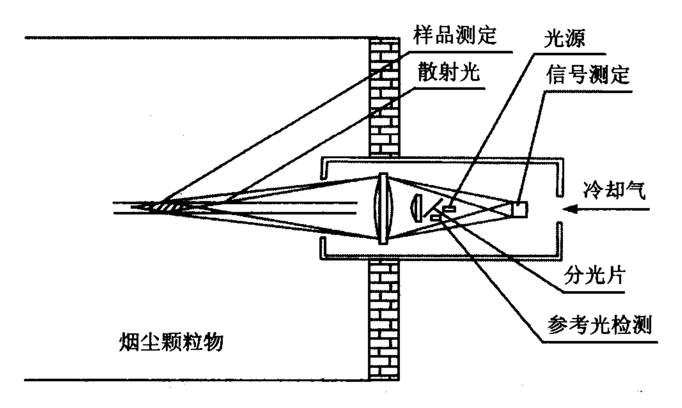


图 13-37 内置式后散射式烟尘检测器结构示意图

6. 透光度与散射光方法窗口沾污对灵敏度的影响比较

光学窗口的污染在污染源的连续监测过程中是不可避免的，因此，采用透光度与散射光方法的仪器都设置了光学窗口沾污清理的功能，这些设置的确起到了很大作用。但是在测量技术中的每一次清理并不能够 100%的补偿沾污的影响，始终有剩余的累积误差。光学窗口污染的影响实际是一个附加的不透光度。

在采用透光度法的仪器中，光学窗口污染产生的剩余的累积误差数值被加到测量值中后，由于透光度法仪器的零点不是机械零点而是 100%的透射光（或最大的接收光），它将引起零点漂移，从而得到较高的浓度值。被测对象浓度值越小，误差百分比就越大。见图 13-38。

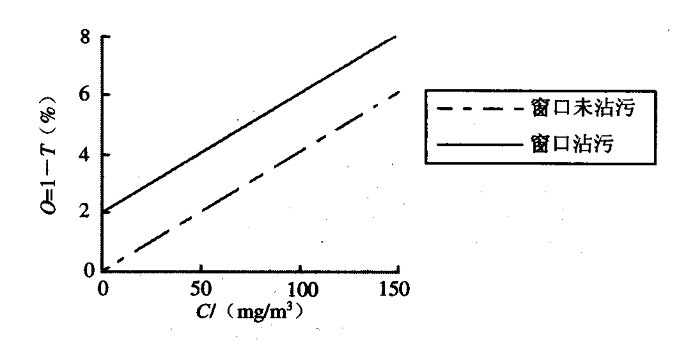


图 13-38 透光度法仪器光学窗口污染使测量产生的偏差

散射光法的仪器由于散射光仪器与光路长度无关，其零点是模拟电路的机械零点，不需要光学零点的调整，光学窗口污染产生的剩余的累积误差数值仅引起光学放大器的线性减小，见图 13-39。这是散射光仪器能够比较好的应用于低浓度测量的一个重要原因。

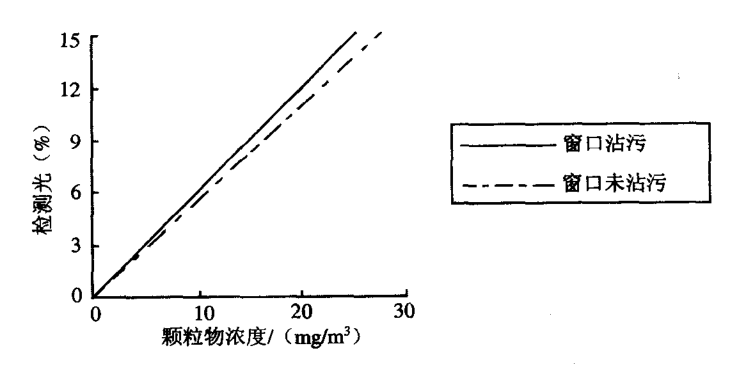


图 13-39　光散射法仪器光学窗口污染使测量产生的偏差

13.4.2 气态污染物连续监测技术

1．稀释法

紫外荧光法监测 SO_2 和化学发光法监测 NO_x 是应用于空气环境质量的监测方法，将其应用于污染源监测是该方法的一种拓展。由于紫外荧光法和化学发光法监测的相应气体浓度量程较小，因此在污染源监测中应用该方法时必须对被测气体进行稀释，以符合两种方法的量程范围。

稀释采样的目的是降低采样气体的浓度，以适应低浓度分析仪器如紫外荧光 SO_2 分析仪及化学发光 NO_x 分析仪的测量范围。为了保证测量精度，一般情况下稀释比的范围为 1∶100～1∶350。

内稀释采样器设计成稀释采样探头，它由真空喷射泵、音速小孔等组成。内部结构见图 13-40。

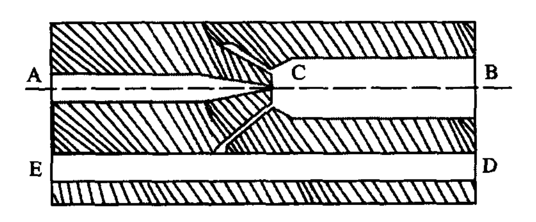


图 13-40　稀释采样探头结构示意图

洁净干燥的空气由图 13-40 中的 A 口吹入，流经文丘里喉部，由 B 口流出。此时在文丘里喉部附近 C 处产生巨大负压，经过过滤的烟气在此负压作用下，由 D 口经小孔被吸入文丘里喉部并混合，混合后的稀释气由 B 口流出，从而形成稀释后的样品气。稀释比例的大小取决于稀释气的压力、文丘里喉部的通径、C 处负压的大小及 D 处小孔的通径。

此方法的特点是烟气采集量较小，降低了样品气的露点，避免了采样管线的冷凝水现象。稀释采样探头的技术关键在于保证恒定的稀释比，但烟道内温度、压力的变化会

影响采样流量，因此该方法设计在过临界曲线的平流段运行，并且在大气压及烟道内的压力变化时，系统不会运行至曲线段。

2．直接抽取法

为了提高测量精度，避免由于稀释比难以精确控制而带来的误差，气体分析仪器采用红外吸收、紫外吸收及其他测量原理，使仪器本身的测量范围可以覆盖被测气体的所有量程，即可以采用直接抽取法。但是气体传输途中环境温度远远低于采样气体温度，会造成传输管道结露而损失 SO_2、NO_x，并腐蚀管道。解决的方法是对采样探头、烟尘过滤器和传输管路加热。加热采样的目的是为保证采样气体在流动过程中能保持一个稳定的温度，并且保证在流动过程中不会因传输管道温度低于采样气体露点温度而结露，给测量带来误差。按规定加热采样管路的长度每一节不能超过 15m，管路内必须有 3 个测温探头，以保证控温精度；为了保证加热管的正常工作，系统必须有一套稳定的控温装置。环境温度的剧烈变化会给温度控制装置带来麻烦。

采用直接抽取法对烟道气进行连续监测，必须配有一套完整的烟气处理系统，见图 13-41。它的工作过程为：含尘烟气被抽入烟气采样器，烟气采样器中设计有烟尘过滤装置及加热装置，滤除烟尘颗粒物的样品气经加热保温的传送管进入第一级气/水分离器，对水汽进行粗过滤，对颗粒物进行细过滤；然后对其进行冷凝，冷凝过程中对水进行了分离，然后样品气进入第二级气/水分离器，经再过滤后，已满足仪器对样品气的要求，进入分析仪。

采用非分散红外法对特定气体浓度的测定的基本原理见图 13-42。

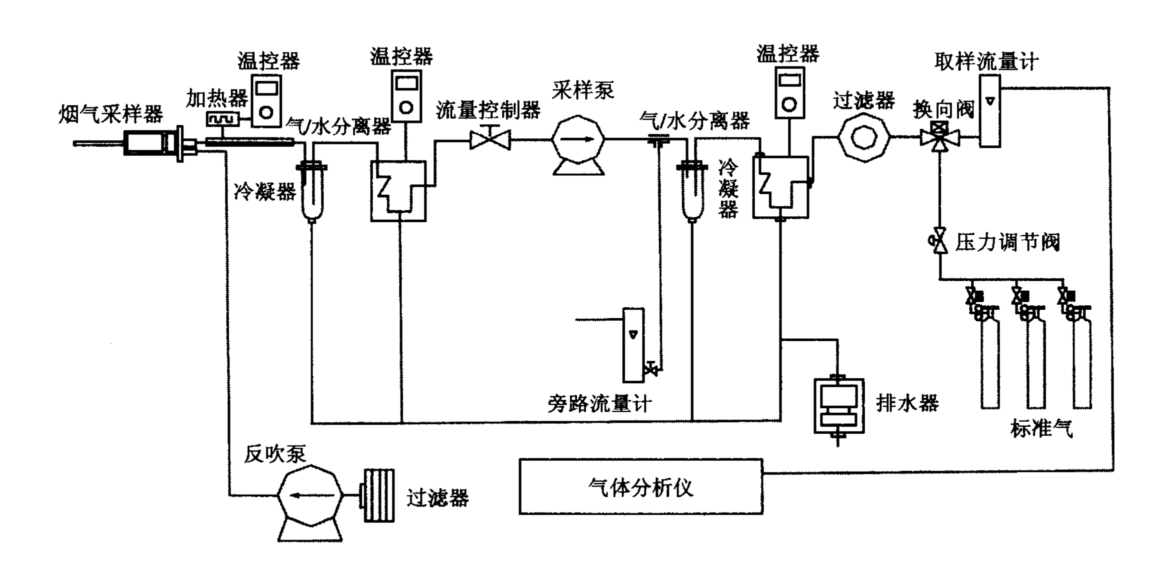


图 13-41　直接抽取法构成的采样系统结构示意图

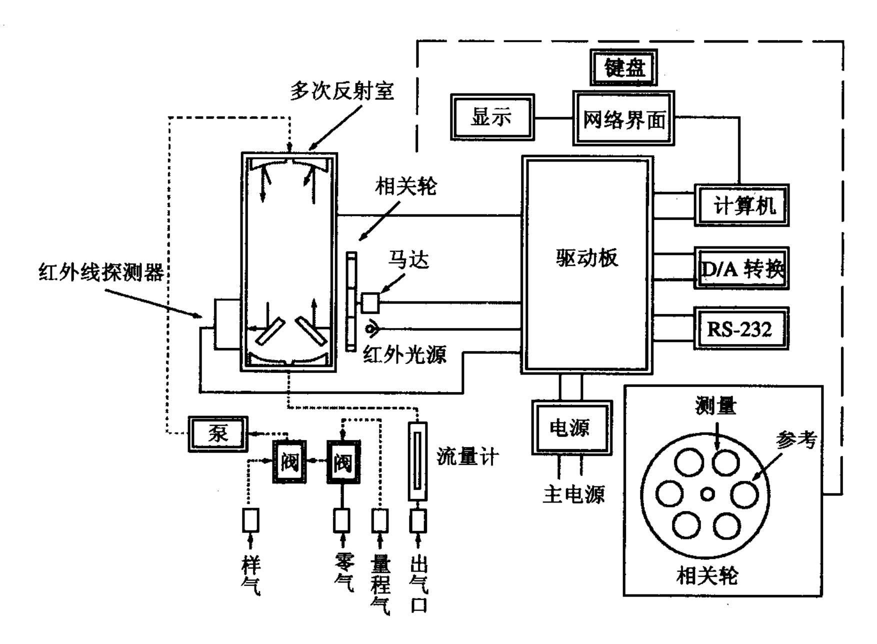


图 13-42　红外气体分析仪结构示意图

分辨特定波长的干涉滤光片置于多次反射室光路上，红外光源发出的光在检测室通过多次反射到达红外接收器，在光路上出现的各种气体按不同的特定波长被吸收。检测室内没有被测气体时检测器接收能量为 I_0，检测室内有被测气体时检测器接收能量为 I，根据比尔定律，则有：

$$\frac{I}{I_0}=e^{-kLC} \tag{13-44}$$

$$C=\frac{1}{kL}\ln^{-1}\left(\frac{I}{I_0}\right) \tag{13-45}$$

式中：k——取决于气体和波长的常数；

L——光程长度；

C——被测气体的浓度。

采用相关气体滤光片技术可在同一检测室内测定不同的被测气体。将不同被测气体滤光片（测量）和氮气气室（参考）交替放置在相关轮上，气体滤光片进入光路时，被测气体吸收特定波长的光，红外接收器得到测定信号 I，延迟几毫秒，将装有氮气的气室放置在光路上，红外接收器得到测定信号 I_0，根据比尔定律即可得出被测气体浓度。

3. 直接测量法

直接测量的概念是对被测气体做直接测量而不做任何传输和处理，一般采用光学吸收原理。通常这类仪表选择在红外或紫外波段。红外光谱学告诉我们，大多数气体分子都具有其特定的红外吸收波段，这些狭窄的波段是由分子的旋转运动产生的，它代表着分子的振动方式。采用红外吸收原理进行工作时，气体对红外光束的吸收率和单位长度

内的气体浓度成正比，其测量结果代表整个光路上气体浓度的平均值测量结果与红外光束通过被测气体的实际光程和被测气体的浓度成正比。为了简化设备，如果测量单一组分可采用色散型，但是要测量多个组分就应该用非色散型。

烟道内置方式是一种把测量探测头置入烟道的简单测量方式（见图 13-43），它采用红外或紫外光学吸收原理。整体化设计使仪表具有安装简单、无需对中等优点，真正的测量部分只是探头前部的有限部分，这部分也是整个仪表的关键部分。由于烟道内颗粒物分子、水分子与气态分子共存，共同作为监测源，会对吸光效应产生干扰，其干扰数据尚无资料提供，同时尽管仪器加入反吹措施，光学沾污的剩余累积效应也是仪器长期置入烟道应用的最大的难题。

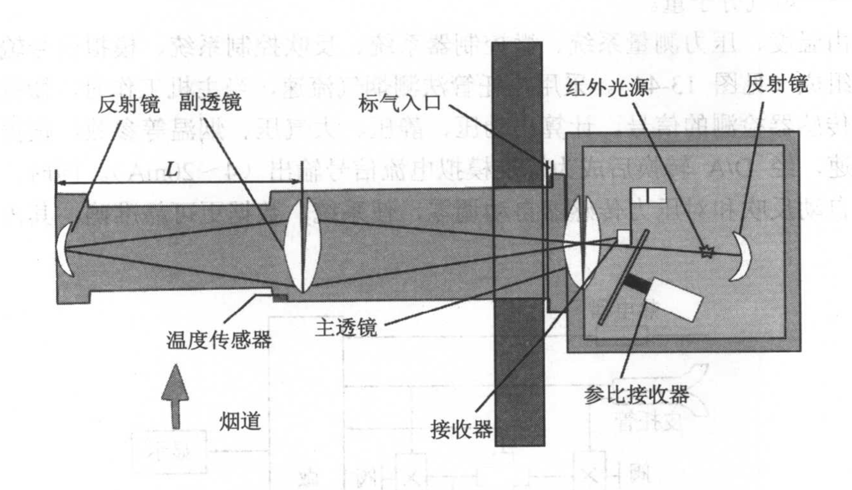


图 13-43 烟道内置式测量示意图

13.4.3 烟气流速监测技术

1. 皮托管法流速监测仪器

烟气的流速测试是烟气参数的一个重要物理量，其测量精度直接影响污染物排放总量的精度。目前，S 形皮托管是烟气流速测量中性价比较高的一种方法。

S 形皮托管是由两根相同的金属管并联组成。测量端有方向相反的两个开口，测量时，面向气流的开口测的压力为全压，背向气流的开口测的压力为静压。S 形皮托管的修正系数 K_p 为 0.84±0.01。

S 形皮托管两管连接微压传感器并且连接放大器，S 形皮托管测得的压差是由微压传感器测得，经放大器调制，输出电压与 S 形皮托管测得的压差成比例关系，即：

$$P_d=kV_0 \tag{13-46}$$

式中：P_d——烟气动压；

k——放大器放大系数；

V_0——传感器输出电压，V。

测点的烟气流速 V_s 按下式计算：

$$V_s = K_p\sqrt{\frac{2P_d}{\rho_s}} = 128.9K_p\sqrt{\frac{(273.15+t_s)P_d}{M_sP_a}} \tag{13-47}$$

式中：V_s——烟气流速，m/min；

K_p——皮托管修正系数；

P_a——烟气压力；

ρ_s——烟气密度，kg/m³；

t_s——烟气温度，℃；

M_s——烟气分子量。

仪器由温度、压力测量系统、微控制器系统、反吹控制系统、模拟信号输出控制系统等部分组成（见图 13-44）。采用皮托管法测烟气流速，当主机工作时，微控制器系统采集各种传感器检测的信号，计算出动压、静压、大气压、烟温等参数，根据公式计算出烟气流速，经 D/A 转换后成为标准模拟电流信号输出（4～20mA）。同时，仪器根据设定时间自动反吹和对压力传感器自动调零，使系统、数据更可靠准确。其内部计算公式如下：

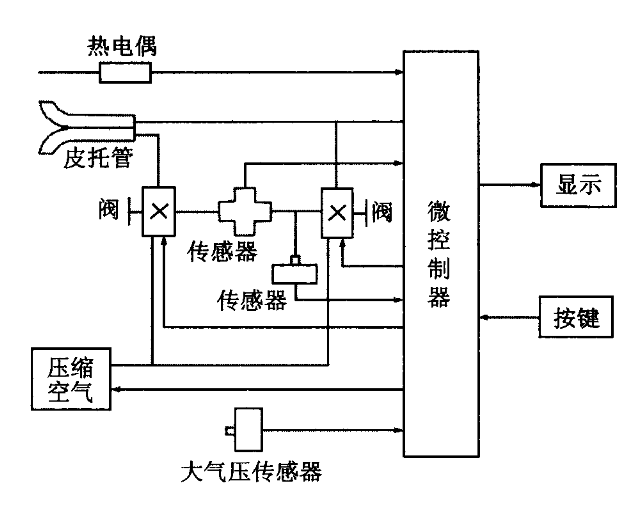


图 13-44　S 形皮托管连续监测仪器结构示意图

①静压（kPa）：

$$P_s = P_t - (P_d \times K_p^2) \tag{13-48}$$

②烟气流速（m/s）：

$$V_s = 1.414 \times K_p \times \sqrt{\frac{P_d}{\rho}} \tag{13-49}$$

③湿烟气密度（kg/m³）：

$$\rho = [1.34\times(1-X_{sw})+0.804\times X_{sw}]\times\frac{273}{273+t_s}\times\frac{P_a+P_s}{101.325} \tag{13-50}$$

2. 超声波法烟气流速监测仪器

超声波传感器的测量原理是多样的，如传播速度变化法、波速移动法、多普勒效应法、传输时间差法等。目前应用较广的主要是超声波传输时间差法。

超声波在流体中传输时，在静止流体和流动流体中的传输速度是不同的，利用这一特点，可以求出流体的速度（见图 13-45）。

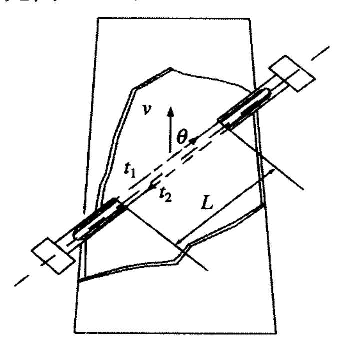


图 13-45　超声波传输时间差法测量原理示意图

在流体中设置两个超声波传感器，它们既可发射超声波又可以接收超声波，一个装在管道的上游，一个装在下游，其距离为 L。如设顺流方向的传输时间为 t_1，逆流方向的传输时间为 t_2，流体静止时的超声波传输速度为 c，流体流动速度为 v，则：

$$t_1=L/(c+v) \tag{13-51}$$

$$t_2=L/(c-v) \tag{13-52}$$

一般说来，流体的流速远小于超声波在流体中的传播速度，则超声波的传输时间差为：

$$\Delta t=t_2-t_1=2Lv/(c^2-v^2) \tag{13-53}$$

可以求出流体的流速为：

$$v=c^2\Delta t/2L \tag{13-54}$$

实际应用中两个超声波传感器呈夹角（θ）相对安装，此时超声波的传输时间由下式确定：

$$t_1=\frac{\frac{L}{\cos\theta}}{c+v\sin\theta} \tag{13-55}$$

$$t_2=\frac{\frac{L}{\cos\theta}}{c-v\sin\theta} \tag{13-56}$$

在烟气流速的连续监测中，超声波检测仪器目前在国外应用较为普遍的有两种，一种为外装式，即经典的超声波流速监测仪，需在烟道上按 45° 角对称开两个孔，见图 13-45。另一种为内置探头式，即探头式超声波流速监测仪，只需在烟道上按 45° 角开一个孔（见图 13-46）。

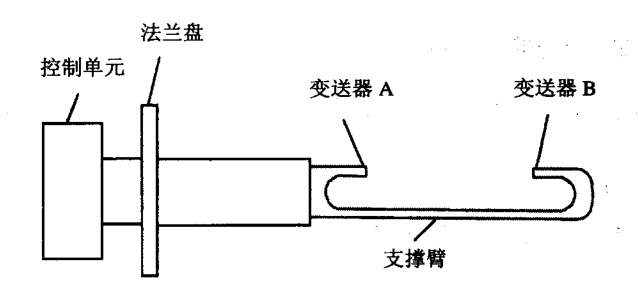


图 13-46 探头式超声波流速监测仪

探头式超声波流速监测仪具有经典超声波检测技术的大多数优点，克服了需要第二个探测点的相关结构工作和电器安装工作，减低了有关费用。探头式超声波流速监测仪的两个变送器固定在一个支撑臂上，此支撑臂不阻挡检测气流，安装方式与穿透烟道式的相同，与烟道气流成 45° 角（见图 13-47）。探头式超声波流速监测仪安装简单、清洁方便，具有较广阔的应用前景。

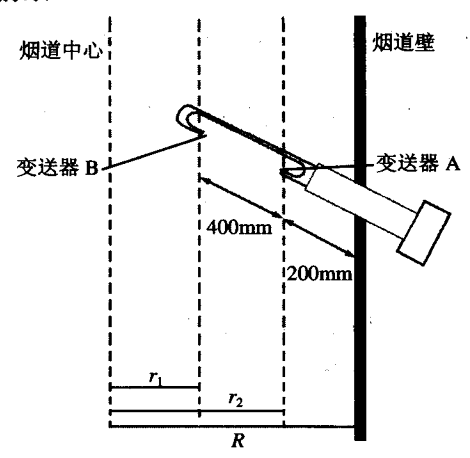


图 13-47 探头式超声波流速监测仪安装几何示意图

3. 热平衡式烟气流速监测仪器

热平衡式烟气流速监测仪器灵敏度较高，在烟道中可以测量较低的烟气流速，经过不断的应用改进，具备了自动清灰装置，克服了在经典技术中由于传感器积灰导致的测量误差和故障，使其在恶劣的工况下也可以正常运行。

热平衡式流速监测仪器的传感器由 T_1、T_2 两个铂电阻温度传感元件组成，见图 13-48。T_1 被加热，而 T_2 不加热，因此两个传感元件之间形成一个温差 ΔT。

$$\Delta T = T_1 - T_2 \tag{13-57}$$

当流速等于零时，ΔT 最大；当流速增加时，ΔT 随之减小。通过标定流速与温差的对应关系，即可对流速进行定量测量。

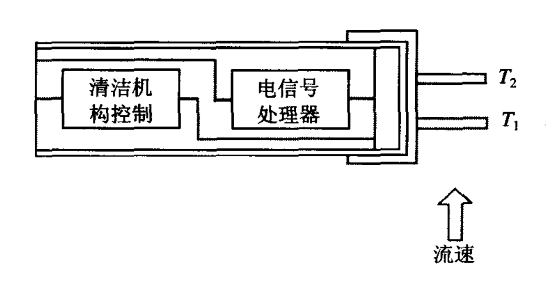


图 13-48　热平衡式烟气流速监测仪器探头结构示意图

4. 靶式流量计法烟气流速监测仪器

靶式流量计法烟气流速监测仪器结构简单、价位低廉，在连接杆两端分别放置圆形靶式测速片和配重装置，连接杆置于支撑轴上，靶式测速片安装于水平烟道内。配重装置可通过位移向应变片施加压力。见图 13-49。

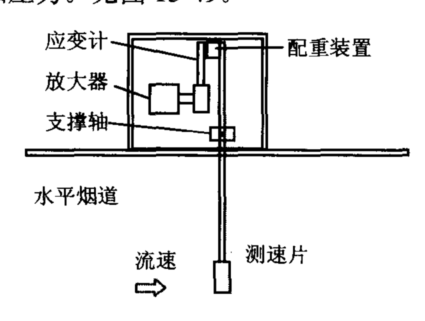


图 13-49　靶式流量计结构示意图

其测量原理为安装在水平烟道中的靶式流量计，烟道中垂直于烟气方向的圆形靶式测速片，当气流经过时，由于气流受阻而冲击圆形靶，使配重装置产生位移，并向应变片施加压力。靶上所受的力与烟气流速之间存在一定关系，因此通过力矩转换方式测出靶上所受的动压，并将烟气流速信号转变为电信号输出，其规律满足下式：

$$P_d=k\rho v^2 \tag{13-58}$$

式中：P_d——烟气动压；

k——标定系数；

ρ——烟气密度；

v——烟气流速。

对于固定介质，ρ为常数，v 只与 P_d 有关。

13.4.4 烟气连续监测系统的标定校准技术

1. 烟尘颗粒物检测器的标定校准技术

（1）零点漂移、量程漂移：

初次校准时，以人工或自动校准方式给仪器通入零点标准气和量程值标准气，分别记录最初的仪器零点和量程读数。每隔 24 h 后再测量和记录一次零点、量程值读数；随后校准仪器零点和量程值，记录零点、量程值读数；连续 168h（7d）。按下式计算零点漂移、量程漂移：

①零点漂移：

$$\Delta Z = Z_i - Z_0 \tag{13-59}$$

$$Z_d = \Delta Z_{max}/R \times 100\%$$

式中：Z_0——零点读数初始值；

Z_i——第 i 次零点读数值；

Z_d——零点漂移；

ΔZ——零点漂移绝对误差；

ΔZ_{max}——零点漂移绝对误差最大值；

R——仪器满量程值。

②量程漂移：

$$\Delta S = S_i - S_0 \tag{13-60}$$

$$S_d = \Delta S_{max}/R \times 100\%$$

式中：S_0——量程值读数初始值；

S_i——第 i 次量程值读数；

S_d——量程值漂移；

ΔS——量程值漂移绝对误差；

ΔS_{max}——量程值漂移绝对误差最大值。

（2）相关校准：

①注意事项：

- 检验期间，生产设备、治理设施应正常运行，在低、中、高生产能力或调节颗粒物控制装置改变颗粒物排放浓度条件下进行测试。
- 参比方法与 CEMS 同步进行，至少获得 15 个数据对。参比方法至少测定断面 3 次，取颗粒物浓度的平均值作为一个数据，CEMS 每分钟记录一次显示值，取与参比方法同时间区间显示值的平均值与参比方法平均值组成一个数据对。
- 以 CEMS 显示值为横坐标（X），参比方法测定颗粒物质量浓度为纵坐标（Y），由最小二乘法建立两变量之间的关系。

②计算公式：

一元线性回归方程：

$$\hat{Y} = a + kx \tag{13-61}$$

相关系数：

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx}S_{yy}}} \tag{13-62}$$

回归直线精密度：

$$S=\sqrt{\frac{S_{yy}}{n-2}\left(1-\frac{S_{xy}^2}{S_{xx}S_{yy}}\right)} \tag{13-63}$$

回归线 95％置信水平双侧置信区间：

$$Y=\hat{Y}\pm t_{\alpha/2,n-2}S\sqrt{\frac{1}{n}+\frac{(x-\bar{x})^2}{S_{xx}}} \tag{13-64}$$

回归线 95%置信水平双侧允许区间：

$$Y=\hat{Y}\pm k_t S \tag{13-65}$$

式中：$\bar{x}=\frac{1}{n}\sum x_i$；$\bar{y}=\frac{1}{n}\sum y_i$；$n$为数据点的个数。

$$S_{xy}=\sum x_i y_i-(\sum x_i)(\sum y_i)/n$$

$$S_{yy}=\sum xy_i^2-(\sum y_i)^2/n$$

$$S_{xx}=\sum x_i^2-(\sum x_i)^2/n$$

$$k_t=u_{n'}\times \sqrt{f},\ f=n-2 \tag{13-66}$$

$$n'=\frac{n}{1+\frac{nx(x-\bar{x})^2}{S_{xx}}},\quad n'\geqslant 2 \tag{13-67}$$

表 13-11　*t* 值表

f	$t_{0.95}$	f	$t_{0.95}$	f	$t_{0.95}$
1	12.706	12	2.179	23	2.069
2	4.303	13	2.160	24	2.064
3	3.182	14	2.145	25	2.060
4	2.776	15	2.131	26	2.056
5	2.571	16	2.120	27	2.052
6	2.447	17	2.110	28	2.048
7	2.356	18	2.101	29	2.045
8	2.306	19	2.093	30	2.042
9	2.262	20	2.086	40	2.021
10	2.228	21	2.080	60	2.000
11	2.201	22	2.074	—	—

注：$f=n-1$。

（3）相对准确度检验方法：

取参比方法与 CEMS 同步区间测定值组成一个数据对，至少取 9 对数据用于相对准确度计算。相对准确度计算方法与气态污染物 CEMS 相对准确度计算方法相同。

2. 烟气检测器的标定校准

（1）标准气体：

零气：要求零气中含二氧化硫、氮氧化物均不超过0.1ppm［SO_2、NO_x（以NO_2计）分别为 0.3 mg/m³、0.2 mg/m³］，零气中含有的其他气体的浓度不得干扰仪器的读数或产生二氧化硫、氮氧化物的读数。

标准气体：有效期在一年以上(含一年)、不确定度不超过±2%的国家标准气体。低浓度标准气体，20%～30%满量程值；中浓度标准气体，50%～60%满量程值；高浓度标准气体，80%～100%满量程值。

（2）线性误差：

校准步骤为：

① 仪器通入零气，调节仪器零点。

②对仪器进行校准，以中浓度标准气体作为校准气体，通入校准气体，使仪器显示值与标准气体浓度值一致。

③仪器经校准后，分别通入低浓度标准气体和高浓度标准气体，待显示值稳定后读取测定结果。

④零气和每种标准气体交替使用，重复测定 3 次，取平均值。按下式计算线性误差：

$$L_{ei}=(C_{di}-\bar{C}_{si})/C_{si}\times 100\% \tag{13-68}$$

式中：L_{ei}——线性误差；

C_{di}——测量标准气体浓度平均值；

C_{si}——标准气体浓度值；

i——第 i 种浓度的标准气体。

（3）响应时间：

在线性误差检测通入中浓度或高浓度标准气体时，用秒表测定显示值从瞬时变化至达到稳定值 90%的时间，取平均值作为响应时间。

（4）零点漂移、量程漂移：

①零点漂移：仪器通入零气，待读数稳定后记录零点读数初始值 Z_0，按调零键，仪器调零。24h 后，再通入零气，待读数稳定后记录零点读数 Z_1，按调零键，仪器调零。重复第二天的操作，记录 Z_i，连续操作 7 d，计算零点漂移 Z_d。

②量程漂移：仪器通入 50%～100%满量程标准气体，待读数稳定后记录通入标准气体初始测定值 S_0，按校准键，校准仪器。24h 后，再通入同一标准气体，待读数稳定后记录标准气体读数 S_1，按校准键，校准仪器。重复第二天的操作，记录 S_i，连续操作 7d 计算量程漂移 S_d。

（5）相对准确度：

①当达到被测设施最大生产能力 50%以上时，可进行相对准确度检验，参比方法采用国家标准分析方法。

②CEMS 与参比方法同步，每分钟记录 1 个累积平均值，连续记录至参比方法测试结束，取与参比方法同步时间区间值的平均值。

③取参比方法与 CEMS 同步区间测定值组成一个数据对，每天获取 12 个数据对，至少取 9 对数据用于相对准确度计算，必须报告所有的数据，包括舍去的数据，连续进行 7d。

④计算相对准确度。

$$RA = \frac{|\bar{d}| + |CC|}{RM} \times 100\% \tag{13-69}$$

$$\overline{RM} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} RM_i \tag{13-70}$$

$$\bar{d}_i = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} d_i \tag{13-71}$$

$$d_i = RM_i - CEMS_i \tag{13-72}$$

式中：RA——相对准确度；

$|\bar{d}|$——参比方法数据和 CEMS 法数据对差的平均值的绝对值；

n——数据对的个数；

RM_i——第 i 个数据对中的参比方法测定值；

d_i——每个数据对之差；

$CEMS_i$——第 i 个数据对中的 CEMS 法测定值。

注：在计算数据对差的和时，保留差值的正、负号。

其中：置信系数（CC）由 t 值表（表 13-11）查得的统计值和数据对差的标准偏差表示：

$$CC = \pm t_{f0.95}\frac{S_d}{\sqrt{n}} \tag{13-73}$$

式中：$t_{f0.95}$——由 t 值表查得，$f=n-1$；

S_d——参比方法与 CEMS 法测定值数据对的差的标准偏差。

$$D_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(d_i - \bar{d}_i)^2}{n-1}} \tag{13-74}$$

（6）烟气流速检测器的标定校准：

①速度场系数检验方法：由参比方法测定断面烟气平均流速和同时间、同区间 CEMS 法流速连续测量系统测定断面某一测定点或测定线上的烟气平均流速，按下式确定速度场系数：

$$K_v = \frac{F_s}{F_p} \times \frac{\bar{V}_s}{\bar{V}_p} \tag{13-75}$$

式中：F_s——参比方法测定断面面积，m^2；

F_p——固定点或测定线所在测定断面的面积，m^2。

②速度场系数精密度：每天至少获得 5 个速度系数，计算速度场系数日平均值，连续 7d，共获得 7 个速度场系数的日平均值，按下式计算速度场系数精密度：

$$S=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum\left(\bar{K}_{vi}-\bar{\bar{K}}_{v}\right)^{2}} \tag{13-76}$$

$$RSD\text{（%）}=\frac{S}{\bar{\bar{K}}_{v}}\times 100\% \tag{13-77}$$

式中：S——标准偏差；

$\bar{\bar{K}}_{v}$——速度场系数日平均值的平均值；

$\bar{K}_{vi}$——速度场系数日平均值；

RSD——相对标准偏差，%。

③速度场系数相对误差：

$$R_{e}\text{（%）}=\frac{K_{tv}-D_{sv}}{K_{sv}}\times 100\% \tag{13-78}$$

式中：R_{e}——相对误差，%；

K_{sv}——检测期间获得的速度场系数；

K_{tv}——校验期间获得的速度场系数。

第十四章　质量控制和质量保证

14.1 概述

监测数据是环境监测的产品，其质量如何是监测站质量管理和技术水平的综合体现。对监测质量的要求，一般以数据的代表性、完整性、精密性、准确性和可比性来判断。

在监测分析过程中影响分析结果质量的因素很多，其中既有点位布设的影响、采样质量的影响、试样保存与处理的影响，也有检测系统、检测环境、分析方法以及分析操作者素质的影响等。这诸多因素相互作用的结果，决定着监测工作的质量。因此应该讨论如何把握质量，怎样改善质量，什么因素在起主导作用，能带来多大的影响。另外，分析数据的质量通常可以用不同的程序或方法做出判断，这些程序或方法各有其特点，对于分析数据的质量状况，可以给出各自不同的评估结果，而质量保证和质量控制是保证数据质量的有效手段，尽管国内外环境监测单位的质量管理程序不尽相同，但其最终目的均是保证数据质量达到相应的要求。

1．环境监测质量保证

环境监测质量保证（Quality Assurance for Environmental Monitoring）是对整个环境监测过程的全面质量管理。它包含了保证环境监测数据准确可靠的全部活动和措施，其主要内容是：制订监测计划；根据需要和可能并考虑经济成本和效益；确定对监测数据的质量要求；规定相适应的分析测量系统：诸如采样点位布设、采样方法、样品的采集和保存、试样的前处理、实验室供应、仪器设备和器皿的选用、容器和量器的检定、试剂和标准物质的使用、分析测量方法、质量控制程序、技术培训以及编写有关的作业文件、指南和手册等，都是质量保证的具体内容。

2．环境监测质量控制

环境监测质量控制（Quality Control for Environmental Monitoring）是通过配套实施各种质量控制技术和管理规程而达到保证各个监测环节（如采样、制样、实验室分析检测等）工作质量的目的。这些都是需要进行质量控制的重要部分。

采样的 QA/QC 涉及现场调查、资料收集和整理、采样布点等外环境方面的采样准备内容，也包含采样要求、采样方法、样品容器、样品保存和管理以及采样中的质量控制样品等。

（1）实验室内质量控制：包括实验室的基础工作（方法的选用、试剂和纯水的纯化、容器和量器的校准、仪器设备的定期校准等）、空白实验、检出限的测量、标准工作曲线

的绘制和检验、平行样分析、加标样分析等。这是实验室内部控制质量的常规方法，目的在于提高分析检测的质量，保证基本数据的准确可靠。

（2）实验室间质量控制：是由常规监测之外的有经验的技术人员执行，对某些实验室的监测分析质量进行评价的工作，常实施于诸多部门或众多实验室之间的协作实验中。进行这项工作应该以实验室内质量控制为基础。它可以通过共同分析一个统一样品来实现，通过这样的比对实验，也可以用对分析测量系统的现场评价方式进行。实行实验室间质量控制可以协助各实验室发现一些实验室内质量控制不易察觉的问题，提高分析结果的总体可信度，了解或证实各实验室提供优质数据的能力，加强实验室间数据的可比性，使这些数据具有较高的一致性。

目前我国实验室内质量控制工作开展较好，实验室间和实验室外质控工作相对比较薄弱。就室内质控而言，比对实验往往使用统一的标准样品，这样就不能如实反映方法体系的抗干扰能力，也难以评价技术人员的实际业务能力。

14.2 实验室质量管理的相关概念

1. 监测数据的五性

如前所述，从质量保证和质量控制的角度出发，为了使监测数据能够准确地反映环境质量的现状，预测污染的发展趋势，要求环境监测数据具有代表性、准确性、精密性、可比性和完整性。环境监测结果的“五性”反映了对监测工作的质量要求。

（1）代表性（representation）：

代表性是指在具有代表性的时间、地点，并按规定的采样要求采集有效样品。所采集的样品必须能反映监测要素总体的真实状况，监测数据能真实代表某污染物在试样中的存在状态和环境质量状况或污染源的排放情况。

任何污染物在环境中的分布不可能是十分均匀的，因此要使监测数据如实反映环境质量现状和污染源的排放情况，必须充分考虑到所测污染物的时空分布。首先要优化布设采样点位，使所采集的试样具有代表性。

（2）准确性（accuracy）：

准确性是指测定值与真实值的符合程度，监测数据的准确性受从试样的现场固定、保存、传输，到实验室前处理和分析等环节的影响。一般以监测数据的准确度来表征。

准确度常用以衡量一个特定分析程序所获得的分析结果（单次测定值或重复测定值的均值）与假定的或公认的真值之间的符合程度。一个分析方法或分析系统的准确度是反映该方法或该测量系统存在的系统误差或随机误差的综合指标，它决定着这个分析结果的可靠性。

准确度常用绝对误差或相对误差表示。

准确度的评价方法：可用测量标准样品或以标准样品做回收率测定的方法来评价分析测量系统的准确性。

①标准样品分析：通过分析标准样品，由所得结果了解分析的准确性。但目前部分标准样品是由纯物质制备而成的，不含任何其他基体，因此只从标准样品结果这一点来

判断准确性是不够全面的。

②回收率测定：在实际样品中加入一定量的标准物质来检测其回收率，这是目前实验室中常用的衡量准确性的方法，从多次检测回收试验的结果中，还可以发现方法的系统误差。

按下式计算回收率（p）：

$$p(\%)=\frac{\text{加标试样测定值}-\text{试样测定值}}{\text{加标量}}\times 100\% \tag{14-1}$$

应注意对不同测量成分及使用不同方法回收率差异很大，因此 HJ/T 91—2002《地表水和污水监测技术规范》中要求回收率是 70%～130%，对于痕量有机污染物和油类适当放宽。此外，在土壤试样加标回收中，由于加入测定物形态不同，因此只能判断是否存在干扰，而不能判断试样消解过程的准确性。只有用土壤标样同时测量才能判断出试样处理过程的准确性。

③不同方法的比较：通常认为，不同原理的分析方法具有相同的不准确性的可能性极小，当对同一样品用不同原理的分析方法测定，并获得一致的测定结果时，可将其作为真值的最佳估计。

当用不同分析方法对同一样品进行重复测定时，若所得结果一致，或经统计检验表明其差异不显著时，则可认为这些方法都具有较好的准确性；若所得结果呈现显著性差异，则应以被公认的可靠方法测定的结果为准。

（3）精密性（precision）：

精密性和准确性是监测分析结果的固有属性，必须按照所用方法的特性使之正确实现。数据的准确性是指测定值与真值之间的符合程度，而其精密性则表现为测定值有无良好的重复性和再现性。

精密性以监测数据的精密度表征，是使用特定的分析程序在受控条件下重复分析均匀样品所得测定值之间的一致程度。它反映了分析方法或测量系统存在的随机误差的大小。检测结果的随机误差越小，检测的精密度越高。

精密度通常用极差、平均偏差和相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差表示。由于标准偏差在数理统计中属于无偏估计量而常被采用。

为满足某些特殊需要，引用下述 3 个精密度的专用术语。

①平行性（replicability 或 parallelism）：表示在同一实验室中，当分析人员、分析设备和分析时间都相同时，用同一分析方法对同一样品进行双份或多份平行样测定结果之间的符合程度。

②重复性（repeatability）：表示在同一实验室中，当分析人员、分析设备和分析时间中的任一项不相同时，用同一分析方法对同一样品进行双份或多份平行样测定结果之间的符合程度。

③再现性（reprducibility）：表示用相同的方法，对同一样品在不同条件下获得的单个结果之间的一致程度，不同条件是指不同实验室、不同分析人员、不同设备、不同（或相同）时间。

在考查精密性时还应注意以下几个问题：

①分析结果的精密度与样品中待测物质的浓度水平有关，因此，必要时应取两个或两个以上不同浓度水平的样品进行分析方法精密度的检查。

②精密度可因与测定有关的实验条件的改变而变动，通常由一整批分析结果中得到的精密度，往往高于分散在一段较长时间里的结果的精密度，如可能，最好将组成固定的样品分为若干份，分散在适当长的时期内进行分析。

③标准偏差的可靠程度受测量次数的影响，因此，对标准偏差做较好估计时（如确定某种方法的精密度）需要足够多的测量次数。在研究单位或大学一般要求测量 11 次，目前环境监测系统一般都测量 6 次。

④通常以分析标准溶液的办法了解方法的精密度，这与分析实际样品的精密度可能存在一定的差异。

⑤准确度良好的数据必须具有良好的精密度，精密度差的数据则难以判别其准确程度。

（4）可比性（compatibility）：

可比性是指用不同测定方法测量同一试样的某污染物时，所得出结果的吻合程度。在环境标准样品的定值时，使用不同标准分析方法得出的数据应具有良好的可比性。可比性不仅要求各实验室之间对同一样品的监测结果能相互可比，也要求每个实验室对同一样品的监测结果应该达到相同项目之间的数据可比，相同项目在没有特殊情况时，历年同期的数据也是可比的。在此基础上，还应通过标准物质的量值传递与溯源，以实现国际间、行业间的数据一致、可比，以及大的环境区域之间、不同时间之间监测数据的可比。

例如，用离子色谱法测定 NO_3^-—N 的结果与酚二磺酸分光光度法的结果应基本一致；用气相色谱法测定氯苯类的结果应与气相色谱-质谱法的结果相近。

（5）完整性（completeness）：

完整性强调工作总体规划的切实完成，即保证按预期计划取得有系统性和连续性的有效样品，而且无缺漏地获得这些样品的监测结果及有关信息。

只有达到这“五性”，质量指标的监测结果才是真正准确可靠的，也才能在使用中具有权威性（authoritativeness）和法律性（1awfulness）。

人们常说“错误的数据比没有数据更可怕”，为获得质量可靠的监测结果，世界各国都在积极制订和推行质量保证计划，正如工业产品的质量必须达到质量要求才能取得客观的承认一样，环境监测结果的良好质量，必然是在切实执行质量保证计划的基础上方能达到。只有取得合乎质量要求的监测结果，才能正确地指导人们认识环境、评价环境、管理环境、治理环境的行为，摆脱因对环境状况的盲目性所造成的不良后果，这就是实施环境监测质量保证的意义。

2. 灵敏度

灵敏度（Sensitivity）是指某方法对单位浓度或单位量待测物质变化所产生的响应量的变化程度。它可以用仪器的响应量或其他指示量与对应的待测物质的浓度或量之比来描述，如分光光度法常以标准工作曲线的斜率来反映灵敏度。一个方法的灵敏度可因实验条件的变化而改变。在一定的实验条件下，灵敏度具有相对的稳定性。

灵敏度的表示方法：

通过标准曲线可以把仪器响应量与待测物质的浓度或含量定量地联系起来，用下式表示它的直线部分：

$$A=kC+a \tag{14-2}$$

式中：A——仪器响应值；

C——待测物质的浓度；

a——校准曲线的截距；

k——方法灵敏度，即标准曲线的斜率。

1975 年国际纯粹和应用化学会（IUPAC）通过的光谱化学中的名词、符号、单位及其用法的规定，把能产生 1%吸收的被测元素浓度或含量定义为特征浓度（Characteristic Concentration）和特征含量（Characteristic Content），它们可用以比较低浓度或低含量区域标准工作曲线的斜率。

分光光度法中常用的摩尔吸光系数ε ，系指当测量光程为 1 cm、待测物质浓度为 1 mol/L 时，相对应的待测物质的吸光度值。ε 越大，方法的灵敏度越高。

原子吸收法中，以产生 1%（即 0.004 4 吸光度值）吸收值相对应的浓度作为灵敏度。气相色谱法中，灵敏度是指通过检测器的物质的量变化时，该物质响应值的变化率。

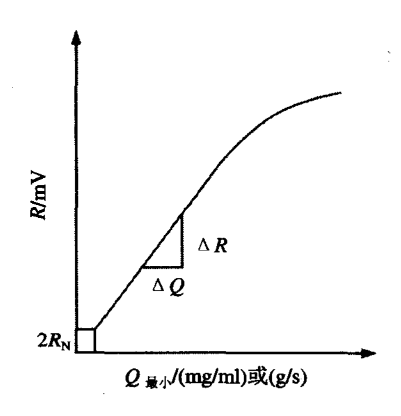


图 14-1　组分量与对应响应值图

图 14-1 为不同组分量（Q）与对应响应值（R）图，直线部分斜率即为灵敏度（S），见式（14-3）：

$$S=\frac{\Delta R}{\Delta Q} \tag{14-3}$$

检测器按其响应特征，可分为浓度型和质量型两类，前者 Q 为浓度（C），单位为 mg/ml，后者 Q 为质量流量（m），单位为 g/s，因此，两者灵敏度的具体计算公式是不同的。

（1）浓度型：

$$S=\frac{\Delta R}{\Delta C}=\frac{hC_1}{m/(W_{h/2}\cdot C_2\cdot F)}=\frac{AC_1C_2F}{m} \tag{14-4}$$

式中：h——峰高，mm；

$W_{h/2}$——半峰宽，mm；

A——峰面积，mm^2；

C_1——记录器或数据处理机灵敏度，mV/mm；

C_2——纸速倒数，min/mm；

F——载气流速（换算至检测器温度下之流速），ml/min；

m——样品质量，mg。

因气体和液体的样品浓度单位不同，故 S 值的单位、含义等也略有不同。见表 14-1。

表 14-1　气体和液体的灵敏度符号、单位及含义

样品状态	灵敏度	符号	单位	含义
气体	体积灵敏度	S_v	mV·ml/ml	每毫升载气中含有 1 ml 气体组分时，所产生的毫伏数
液体	质量灵敏度	S_g	mV·ml/mg	每毫升载气中含有 1 mg 气体组分时，所产生的毫伏数

测量灵敏度应在检测器的线性范围内进行，其信号应比检测限大 10～100 倍，或在相同的条件下比噪声大 20～200 倍。

TCD、ECD 等均是浓度型检测器，它们的灵敏度可用式（14-4）计算。

（2）质量型：

FID、NPD 等均是质量型检测器，它们的灵敏度可用式（14-5）计算。

$$S_t=\frac{\Delta R}{\Delta m}=\frac{hC_1}{m/(W_{h/2}\cdot C_2)}=\frac{60AC_1C_2}{m} \qquad (14\text{-}5)$$

式中符号意义同前，S_t 的单位为 mV·s/g 或 C/g，即有 1 g 样品通过检测器时，每秒钟所产生的电位或电量（库仑）数。

测量灵敏度时的要求同浓度型。

3. 检出限

检出限（Limit of Detection 或 Minimum Detectability）为某特定分析方法在给定的置信度内可从样品中检出待测物质的最小浓度或最小量。所谓“检出”是指定性检出，即判定样品中存有浓度高于空白的待测物质。

检出限除了与分析中所用试剂和水的空白有关外，还与仪器的稳定性及噪声水平有关，在灵敏度计算中没有明确噪声大小，因此操作者可以将检测器的输出信号，通过放大器放到足够大，从而使灵敏度相当高，这样做显然是不妥的，必须考虑噪声这一参数。将产生 2 倍噪声信号时，单位体积的载气或单位时间内进入检测器的组分量称为检出限。则：

$$D=2N/S \qquad (14\text{-}6)$$

式中：N——噪声，mA 或 A；

S——检测器灵敏度；

D——检出限，其单位随 S 不同也有 3 种：

$D_g=2N/S_g$，单位为 mg/ml；

$D_V=2N/S_V$，单位为 ml/ml；

$D_t=2N/S_t$，单位为 g/s。

有时也用最小检测量（MDA）或最小检测浓度（MDC）作为检出限。它们分别是产

生 2 倍噪声信号时，进入检测器的物质量（g）或浓度（mg/ml）。

不少高灵敏度检测器，如 FID、NPD、ECD 等往往用检出限表示检测器的性能。

灵敏度和检出限是两个从不同角度表示检测器对测定物质敏感程度的指标，前者越高、后者越低，说明检测器性能越好。

检出限的计算方法有：

（1）在《全球环境监测系统水监测操作指南》中规定：给定置信水平为 95%时，样品测定值与零浓度样品的测定值有显著性差异即为检出限（*DL*）。这里的零浓度样品是不含待测物质的样品。

$$DL=4.6\delta \qquad (14\text{-}7)$$

式中：δ ——空白平行测定（批内）标准偏差（重复测定 20 次以上）。

（2）国际纯粹和应用化学联合会（IUPAC）对检出限 *DL* 做如下规定：

对各种光学分析方法，可测量的最小分析信号 x_L 以下式确定：

$$x_L=\overline{x_b}+K'S_b \qquad (14\text{-}8)$$

式中：$\overline{x_b}$ ——空白多次测得信号的平均值；

S_b——空白多次测得信息的标准偏差；

K'——根据一定置信水平确定的系数。

与 $x_L-\overline{x_b}$（即 $K'S_b$）相应的浓度或量即为检出限：

$$D.L=x_L-\overline{x_b}/k=K'S_b/k \qquad (14\text{-}9)$$

式中：k——方法的灵敏度（即标准工作曲线的斜率）。

为了评估 $\overline{x_b}$ 和 S_b，实验次数必须至少 20 次。

1975 年，IUPAC 建议对光谱化学分析法取 $K'=3$。由于低浓度水平的测量误差可能不遵从正态分布，且空白的测定次数有限，因此与 $K'=3$ 相应的置信水平大约为 90%。

此外，尚有将 K' 取为 4、4.6、5 及 6 的建议。

（3）美国 EPA SW—846 中规定方法检出限：

$$MDL=3.143\delta\text{（}\delta\text{重复测定 7 次）}$$

（4）在某些分光光度法中，以扣除空白值后的与 0.01 吸光度相对应的浓度值为检出限。

（5）气相色谱分析的最小检测量系指检测器恰好能产生与噪声相区别的响应信号时，所需进入色谱柱物质的最小量，一般认为恰能辨别的响应信号，最少应为噪声的 2 倍。

最小检测浓度系指最小检测量与进样量（体积）之比。

（6）某些离子选择电极法规定：当校准曲线的直线部分外延的延长线与通过空白电位且平行于浓度轴的直线相交时，其交点所对应的浓度值即为该离子选择电极法的检出限。

从前述可知，不同实验室使用的试剂种类不同、器皿各异，且仪器型号和性能不同，对于使用同一方法测定同一污染物得出的检出限应有差别。但目前相当多的监测机构对方法检出限千篇一律抄袭标准方法，而本实验室能否达到标准方法的要求、该实验的检出限究竟是多少等问题却难以说清楚。

4. 测定限

测定限（Limit of Determination）为定量范围的两端，分别为测定上限与测定下限。

（1）测定下限：

在测定误差能满足预定要求的前提下，用特定方法能准确地定量测定待测物质的最小浓度或最小量，称为该方法的测定下限。应该以此作为报告监测数据的依据。有专家认为，测定下限只有大于或等于 3 倍的检测限才能给出准确的定量结果。

测定下限反映出分析方法能准确地定量测定低浓度水平待测物质的极限可能性。在没有（或消除了）系统误差的前提下，它受精密度要求的限制（精密度通常以相对标准偏差表示）。分析方法的精密度要求越高，测定下限高于检出限越多。

美国 EPA SW—846 规定 4*MDL* 为定量下限（*RQL*），即 4 倍检出限浓度作为测定下限，其测定值的相对标准偏差约为 10%。日本 JIS 规定定量下限为 10 倍的 *MDL*。

（2）测定上限：

在限定误差能满足预定要求的前提下，用特定方法能够准确地定量测量待测物质的最大浓度或最大量，称为该方法的测定上限。

对没有（或消除了）系统误差的特定分析方法的精密度要求不同，测定上限也将不同。

5. 最佳测定范围

最佳测定范围（Optimum Concentration Range 或 Optimum Determination Range）也称有效测定范围，指在限定误差能满足预定要求的前提下，特定方法的测定下限至测定上限之间的浓度范围。在此范围内能够准确地定量测定待测物质的浓度或量。

最佳测定范围应小于方法的适用范围。对测量结果的精密度（通常以相对标准偏差表示）要求越高，相应的最佳测定范围越小。

分析方法特性关系如图 14-2 所示。

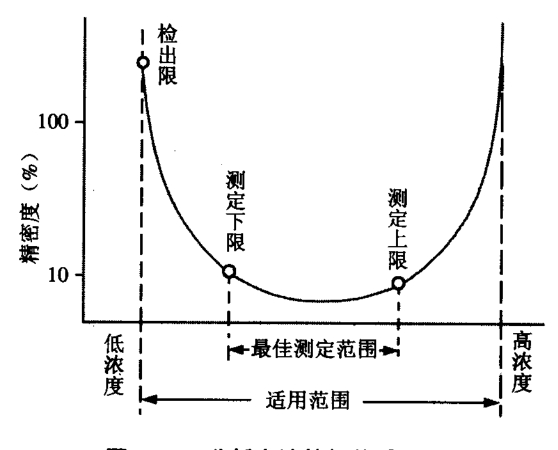


图 14-2 分析方法特征关系图

6. 校准曲线

校准曲线包括标准曲线和工作曲线，前者用标准溶液系列直接测量，没有经过水样的预处理过程，这对于废水样品或基体复杂的水样往往造成较大误差；而后者所使用的标准溶液经过了与水样相同的消解、净化、测量等全过程。

凡应用校准曲线的分析方法，都是在样品测得信号值后，从校准曲线上查得其含量（或浓度）。因此，绘制准确的校准曲线，直接影响到样品分析结果的准确与否。此外，校准曲线也确定了方法的测定范围。

校准曲线的绘制

（1）对标准系列，溶液以纯溶剂为参比进行测量后，应先做空白校正，然后绘制标准曲线。

（2）标准溶液一般可直接测定，但如试样的预处理较复杂致使污染或损失不可忽略时，应和试样同样处理后再测定，在废水测定或有机污染物测定中十分重要，此时应做工作曲线。

（3）校准曲线的斜率常随环境温度、试剂批号和贮存时间等实验条件的改变而变动。因此，在测定试样的同时，绘制校准曲线最为理想，否则应在测定试样的同时，平行测定零浓度和中等浓度标准溶液各两份，取均值相减后与原校准曲线上的相应点核对，其相对差值根据方法精密度不得大于5%～10%，否则应重新绘制校准曲线。

校准曲线的检验

（1）线性检验：即检验校准曲线的精密度。对于以 4～6 个浓度单位所获得的测量信号值绘制的校准曲线，分光光度法一般要求其相关系数$|r|\geq 0.9990$，否则应找出原因并加以纠正，重新绘制合格的校准曲线。

（2）截距检验：即检验校准曲线的准确度，在线性检验合格的基础上，对其进行线性回归，得出回归方程 $y=a+bx$，然后将所得截距 a 与 0 作 t 检验，当取 95%置信水平时，经检验无显著性差异时，a 可作 0 处理，方程简化为 $y=bx$，移项得 $x=y/b$。在线性范围内，可代替查阅校准曲线，直接将样品测量信号值经空白校正后，计算出试样浓度。

当 a 与 0 有显著性差异时，表示校准曲线的回归方程计算结果准确度不高，应找出原因并予以校正后，重新绘制校准曲线并经线性检验合格，再计算回归方程，经截距检验合格后投入使用。

回归方程如不经上述检验和处理就直接投入使用，必将给测定结果引入差值，相当于截距 a 的系统误差。

（3）斜率检验：即检验分析方法的灵敏度，方法灵敏度是随实验条件的变化而改变的。在完全相同的分析条件下，仅由于操作中的随机误差所导致的斜率变化不应超出一定的允许范围，此范围因分析方法的精度不同而异。例如，一般而言，吸收分光光度法要求其相对差值小于5%，而原子吸收分光光度法则要求相对差值小于10%等。

7. 加标回收

在测定样品的同时，于同一样品的子样中加入一定量的标准物质进行测定，将其测定结果扣除样品的测定值，以计算回收率。但目前气样、土壤和固体废物试样的加标形态不同，因此不能全部反映结果的准确度，应强调在测定中增加质控样的测定。

加标回收率的测定可以反映检测结果的准确度，当按照平行加标进行回收率测定时，所得结果既可以反映检测结果的准确度，也可以判断其精密度。

在实际测定过程中，有的将标准溶液加入到经过处理后的待测水样中，这不够合理，尤其是测定有机污染成分而试样需经净化处理时，或者测定挥发酚、氨氮、硫化物等需要蒸馏预处理的污染成分时，不能反映预处理过程中的沾污或损失情况，虽然回收率较好，但不能完全说明数据准确，进行加标回收率测定时，还应注意以下几点：

（1）加标物的形态应该和待测物的形态相同。在水、土壤和固体废物监测中必须注意。

（2）加标量应和样品中所含待测物的测量精密度控制在相同的范围内，一般情况下作如下规定：

①加标量应尽量与样品中待测物含量相等或相近，并应注意对样品容积的影响；

②当样品中待测物含量接近方法检出限时，加标量应控制在校准曲线的低浓度范围；

③在任何情况下加标量均不得大于待测物含量的 3 倍；

④加标后的测定值不应超出方法的测量上限的 90%；

⑤当样品中待测物浓度高于校准曲线的中间浓度时，加标量应控制在待测物浓度的半量。

（3）由于加标样和样品的分析条件完全相同，其中干扰物质和不正确操作等因素所导致的效果相等。当以其测定结果的减差计算回收率时，常不能确切反映样品测定结果的实际差错。

8. 质量管理目标要求

对于环境监测数据的质量要求，我们往往把更多的精力放在实验室的分析检测方面。然而最大的数据误差应是监测点位和检测样品的代表性。经常听到有人抱怨空气如此之差，能见度很低，空气质量还是“良”。这其中除了有局部和整体的问题，还存在如何使用有限监测点位反映全区域空气质量的重要问题。第二位的误差来源于试样采集和前处理，其产生的误差远远大于分析检测本身。

对于数据质量常以精密性、准确性、代表性、完整性和可比性来评价。精密性和准确性主要体现在实验室分析检测方面，代表性、完整性主要体现在优化布点、样品采集、保存、运输和处理等方面，而可比性又是精密性、准确性、代表性、完整性的综合体现，只有前四者都具备了，才有可比性而言。因此，当代表性和完整性一定时，精密性和准确性就成了决定数据质量好坏的主要因素。精密性和准确性，体现的是实验室和实验室间在测定同一样品（具有代表性）时，其测定值之间和测定值与真值之间的符合程度。如果某实验室测定有代表性和完整性的样品时，其测定值的精密性和准确性均好，说明该实验室的监测分析数据质量是好的；如果这个实验室的分析数据精密性好，但准确性不好，那么就说明该实验室可能存在着偏离真值的系统误差。这时就必须查找导致误差的原因。

然而，精密性又是准确性的前提。因为只有用在受控条件下的精密度才能确定出某个检测值在其真值附近波动的范围，进而才能经过统计得出某检测值的准确度范围。如果精密度（性）不好，就无从谈到准确度（性）。

质量控制（QC）和质量保证（QA）是贯穿环境监测全过程的技术手段和管理程序，其目的也是为了出具有“五性”的环境监测数据。计量认证和实验室认可都是保证监测质量，使监测数据具有法律作用的重要工作。

14.3 认证、认可和质量管理的关系

14.3.1 计量认证/实验室认可

1. 计量认证

1985 年颁布的《中华人民共和国计量法》第 22 条规定：为社会提供公证数据的产品质量检验机构，必须经省级以上人民政府计量行政部门对其计量检定、检测的能力和可靠性考核合格。这种考核被称为计量认证，1990 年国家技术监督局批准实施的《产品质量检验机构计量认证技术考核规范》（JJG 1021—90）是计量认证的考核标准。

1991 年之前对于环境监测机构是否需要计量认证尚无明确说法，然而环境监测机构具备向社会提供公证数据这一特定的受检特征。1991 年国家环保局与国家技术监督局联合发布了《关于成立国家计量认证环保评审组及其有关工作的通知》（[91] 环科字第 302 号），指出：环境保护系统各级环境监测站具有为社会提供公证数据的职能，也应该进行计量认证。1992 年，国家环保局在《关于开展环保计量认证工作的通知》（环科 [1992] 085 号）中明确规定：凡环保产品质量监督检验中心、环境监测站及对外出具环保公证数据的其他各类环保监测机构，都必须进行计量认证。

自 1992 年起全国各级环境监测机构开始强制执行计量认证，考核标准为 JJG 1021—90 中的 50 条。国家环保局在《环境监测机构计量认证评审内容和考核要求》（环监测 [1993] 204 号）中，针对环境监测机构和实验室的特点，对 50 条的考核、评审内容及考核要求针对行业特点做了修改和补充，形成了环保系统的计量认证依据。

各地环保行政管理部门依据国家技术监督局《关于产品质量检验机构审查认可（验收）细则》（39 条）和国家环保局《关于创建优质实验室制定的考核内容与细则》（[91] 环监字第 006 号）（42 条），在对环境监测机构计量认证的同时，一并进行环境监测机构资质考核。这种考核可视为国家质检中心的审查认可。由国家计量认证环保评审组负责国家级认证、考核，省部级以下由所在省环保局会同同级质量技术监督行政部门组织实施。

2. 实验室认可

国际上对实验室的考核认可与我国不同，只执行实验室认可制度，其依据的认可标准是国际标准化组织（ISO）和国际电工联合会（IEC）发布的国际标准，但我国尚未把实验室认可写入计量法中。在我国加入 WTO 后，商品出口屡次因不符合环保要求而受阻。为了消除贸易技术壁垒，各国都在呼吁“一次认可，一次检测，全球承认”，并努力完善自身的实验室评审体系。在世界《贸易技术壁垒协议》（WTO/TBT）中，

明确要求各成员国以国际标准为基础制定相应的技术法规和标准，采用国际标准成为加入 WTO 的基本要求。国家质量技术监督局根据等同采用的原则，1995 年依据 ISO/IEC 导则 25，制定了 GB/T 15481—1995《校准实验室和检测实验室能力通用要求》；2001 年又根据 ISO/IEC 17025—1999《检测和校准实验室能力的通用要求》，及时发布了 GB/T 15481—2000。ISO/IEC 17025—1999《检测和校准实验室能力的通用要求》，强调对检测和校准实验室能力进行承认的认可机构应利用该标准作为其认可的基础。1994 年成立的中国实验室国家认可委员会（CNAL）就是国家授权并于 2000 年取得国际互认的实验室认可机构。

目前我国已有一些环境监测（中心）站都通过了国家实验室认可评审。

3．“二合一”

目前我国国家认证、认可存在着两种方式：计量认证和实验室认可。计量认证是我国法律、法规规定的强制性行为，实验室认可则是与国际惯例接轨的一套国家实验室认可体系。这两种考核都以实验室能力考核为主，并且都以 ISO/IEC《校准和检测实验室能力的通用要求》作为评审的基本依据。

1997 年发布的《关于调整产品质检机构认可方式的通知》（[1997] 81 号）中，将评审方式明确为“二合一”，任务交给 CNAL。2000 年发布的质技监函 [2000] 046 号文指出，为减少对实验室的重复评审，提高工作的有效性，需要制定统一的计量认证评审标准，即《产品质量检验机构计量认证/审查认可（验收）评审准则》。CNAL 分别于 2001 年和 2002 年按照等效采用国际标准 ISO/IEC 17025—1999 的原则，相继制定了 CNACL 201—2001《实验室认可准则》和 CNAL/AC 01—2003《检测和校准实验室认可准则》，对一些特定领域的检查机构，在通用要求的基础上又进行了必要的补充说明，制定了 17 个相应领域的应用说明，进而从认可的组织、方式、程序、标准上对“二合一”做出了明确规定。

14.3.2 计量认证和实验室认可评审的基本内容

1．计量认证

目前我国各级环境监测站计量认证是按照《产品质量检验机构计量认证/审查认可（验收）评审准则》（简称《评审准则》）的规定要求进行的，可以由国家和省级两级机构来做评审工作。

《评审准则》共有 13 个要素 56 项条款的具体规定，主要内容及要求如下：

（1）组织和管理：

①实验室应有明确的法律地位，其组织和运作方式应保证固定的、临时的和可移动的设施均满足本准则的要求。申请计量认证/审查认可（验收）的实验室一般为独立法人；非独立法人的需经法人授权，能独立承担第三方公正检验，独立对外行文和开展业务活动，有独立账目和独立核算。

②实验室应满足以下要求：

- 有管理人员，并具有履行其职责所需的权利和资源；
- 有措施保证所有工作人员不受来自商业、财务和其他会影响其工作质量的压力；
- 其组织形式在任何时候都能保证判断的独立性和诚实性；
- 对影响检验质量的所有管理、执行或验证人员规定其职责、职权和相互关系并形成文件；
- 对熟悉检验方法和程序、了解检验工作目的以及懂得如何评定检验结果的人员实施监督，监督人员与非监督人员的比例应足以保证监督工作的正常进行；
- 有负责技术工作的技术主管（无论如何称谓）；
- 有负责质量体系及其实施的质量主管（无论如何称谓），其能直接与负责实验室质量方针和资源决策的最高管理者及技术主管联系；在规模较小的实验室中，质量主管也可以是技术主管；
- 在技术或质量主管不在时，要指定其代理人，并在质量手册中规定；
- 应在质量手册或程序文件中规定，保证委托方的机密信息和所有权；
- 适当时，参加国际、国家、行业或自行组织的实验室之间的比对和能力验证计划；
- 对政府下达的指令性检验任务，应编制计划并保质、保量按时完成。

（2）质量体系、审核和评审：

①实验室应建立和保持与其承担的检验工作类型、范围和工作量相适应的质量体系。质量体系要素应形成文件，质量文件应提供给实验室人员使用。实验室应明文规定达到良好工作水平和检验服务的质量方针、目标并作出承诺。实验室的管理者应将质量方针和目标纳入质量手册，并使实验室所有有关人员都知道、理解并贯彻执行。质量主管应负责保持质量手册的现行有效性。

②质量手册以及相关的质量文件应阐述实验室为满足本准则的要求所制定的方针和工作程序。质量手册和相关质量文件应包括：

- 最高管理者的质量方针声明，包括目标和承诺；
- 实验室组织与管理结构以及它在任一母体组织中的地位和相应的组织图；
- 管理工作、技术工作、支持服务和质量体系之间的关系；
- 文件的控制和维护程序；
- 关键人员的岗位描述及相关人员的工作岗位描述；
- 实验室获准签字人的识别（适用时）；
- 实验室实现量值溯源的程序；
- 实验室检验的范围；
- 确保实验室评审使用新工作的措施，以保证实验室在开始工作之前有适当的设施和资源；
- 列出在用的检验程序；
- 处置检验样品的程序；
- 列出在用的主要仪器设备和参考测量标准；
- 仪器设备的校准、检定（验证）、维护程序；
- 涉及检定（验证）的活动，包括实验室之间比对、能力验证计划、标准物质的使用、内部质量控制方案；

- 当发现检验有差异或发生偏离规定的政策和程序时，应遵循反馈和纠正措施的程序；
- 实验室关于允许偏离规定的政策和程序或标准规范的例外情况的管理措施；
- 处理抱怨程序；
- 保密和保护所有权的程序；
- 质量体系审核和评审程序。

③实验室应定期对其工作进行审核，以证实其运行能持续地符合质量体系的要求。这种审核应由受过培训和有资格的人员承担，审核人员应与被审核工作无关。当审核中发现检验结果的正确性和有效性可疑时，实验室应立即采取纠正措施并书面通知可能受到影响的所有委托方。

④管理者应对为满足本准则要求而建立的质量体系每年至少评审一次，以确保其持续适用和有效性，并进行必要的更改和改进。

⑤在审核和评审中发现的问题和采取的纠正措施应形成文件。对质量负责的人员应保证这些纠正措施在议定的时间内完成。

⑥除定期审核以外，实验室还应采取其他有效的检查方法来确保提供给委托方结果的质量，并应对这些检查方法的有效性进行评审，其内容包括（但不仅限于此）：

- 尽可能采用统计技术的内部质量控制方案；
- 参加能力验证试验或其他实验室间的比对；
- 定期使用有证标准物质和/或在内部质量控制中使用副标准物质；
- 用相同或不相同的方法进行重复检验；
- 对保留样品的再检验；
- 一个样品不同特性检验结果的相关性。

（3）人员：

①实验室应有足够的人员，这些人员应经过与其承担的任务相适应的教育、培训，并有相应的技术知识经验。

- 实验室最高管理者、技术主管、质量主管及各部门主管应有任命文件；
- 最高管理者和技术主管的变更需报发证机关或其授权的部门备案；
- 非独立法人实验室的最高管理者应由其法人单位的行政领导成员担任；
- 实验室技术主管应具有工程师以上技术职称，熟悉检验业务。

②实验室应确保其人员得到及时培训，检验人员应考核合格持证上岗。

③实验室应保持技术人员有关资格、培训、技能和经历等的技术业绩档案。

（4）设施和环境：

①实验室的设施、检验场地以及能源、照明、采暖和通风等应便于检验工作的正常运行。

②检验所处的环境不应影响检验结果的有效性或对其所要求的测量准确度产生不利的影响，在非固定场所进行检验时尤其应注意。

③适当时，实验室应配备对环境条件进行有效监测、控制和记录的设施。对影响检验的因素，例如生物灭菌、灰尘、电磁干扰、湿度、电源电压、温度、噪声和振动水平等应予以适当重视。应配置停电、停水、防火等应急的安全设施，以免影响检验

工作质量。

④相邻区域内的工作相互之间有不利影响时，应采取有效的隔离措施。

⑤进入和使用有影响工作质量的区域应有明确的限制和控制。

⑥应有适当措施确保实验室有良好的内务管理，并符合有关人身健康和环保要求。

（5）仪器设备和标准物质：

①实验室应正确配备进行检验的全部仪器设备（包括标准物质）。如果要使用实验室永久控制以外的仪器设备（限使用频次低、价格昂贵及特种项目），则应保证符合本标准规定的相关要求。仪器设备购置、验收、流转应受控。未定型的专用检验仪器设备需提供相关技术单位的验证证明。

②应对所有仪器设备进行正常维护，并有维护程序；如果任一仪器设备有过载或错误操作、或显示的结果可疑、或通过检定（验证）或其他方式表明有缺陷时，应立即停止使用，并加以明显标识，如可能应将其贮存在规定的地方直至修复；修复的仪器设备必须经校准、检定（验证）或检验证明其功能指标已恢复。实验室应检查由于这种缺陷对过去进行的检验所造成的影响。

③每一台仪器设备（包括标准物质）都应有明显的标识来表明其状态。

④应保存每一台仪器设备以及对检验有重要意义的标准物质的档案，其内容包括：

- 仪器设备名称；
- 制造商名称、型号、序号或其他唯一性标识；
- 接收日期和启用日期；
- 目前放置地点（如果适用）；
- 接收时的状态及验收记录（例如全新的、用过的、经改装的）；
- 仪器设备使用说明书（或复印件）；
- 校准和/或检定（验证）的日期和结果以及下次校准和/或检定（验证）的日期；
- 迄今所进行维护的记录和今后维护的计划；
- 损坏、故障、改装或修理的历史记录。

（6）量值溯源和校准：

①凡对检验准确性和有效性有影响的测量和检验仪器设备，在投入使用前必须进行校准和/或检定（验证）。实验室应制订有关测量和检验仪器设备的校准与检定（验证）的周期检定计划。

②应制订和实施仪器设备的校准和/或检定（验证）及确认的总体计划，以确保（适用时）实验室的测量可追溯到已有的国家计量基准。校准证书应能证明溯源到国家计量基准，并应提供测量结果和有关测量不确定度和/或符合经批准的计量规范的说明。自检定/校准的仪器设备，按国家计量检定系统的要求，绘制能溯源到国家计量基准的量值传递方框图（适用时），以确保在用的测量仪器设备量值符合计量法规定的要求。

③如不可能溯源到国家计量基准，实验室应提供结果相关性的满意证据，例如参加一个适当的实验室间的比对或能力验证计划。

④实验室建立的测量参考标准只能用于校准，不能用于其他目的，除非能够证明其作为测量参考标准的性能不会失效。

⑤测量的参考标准的校准工作应由能提供对国家计量基准溯源的机构进行。应编制

参考标准进行校准和检定（验证）的计划。

计量检定用最高计量标准必须按《中华人民共和国计量法》的相关规定经考核合格。

⑥适用时，参考标准、测量和检验仪器设备在两次检定（验证）/校准之间应经受运行中的检查。

⑦如可能，标准物质应能溯源到国家或国际计量基准，或溯源到国家或国际标准参考物质，应使用有证标准物质（有效期内）。

（7）检验方法：

①实验室应对缺少指导书可能会给检验工作带来危害的所有仪器设备的使用和操作、样品的处置和制备、检验工作编制指导书，并在质量文件中规定。与实验室工作有关的指导书、标准、手册和参考数据都应现行有效并便于工作人员使用。

②实验室应使用适当的方法和程序进行所有检验工作以及职责范围内的其他有关业务活动（包括样品的抽取、处置、传送和贮存、制备，测量不确定度的估算，检验数据的分析）；这些方法和程序应与所要求的准确度和有关检验的标准规范一致。

③没有国际、国家、行业、地方规定的检验方法时，实验室应尽可能选择国际或国家标准中已经公布或由知名的技术组织或有关科技文献或杂志上公布的方法，但应经实验室技术主管确认。

④需要使用非标准方法时，这些方法应征得委托方同意，并形成有效文件，使出具的报告为委托方和用户所接受。

⑤当抽样作为检验方法的一部分时，实验室应按有关程序文件的规定和适当的统计技术抽取样品。

⑥应对计算和数据换算进行适当的检查。

⑦当使用计算机或自动化设备采集、处理、运算、记录、报告、存储或检索检验数据时，实验室应确保：

- 符合本准则要求；
- 计算机软件应形成文件并满足使用要求；
- 制定并执行保护数据完整性的程序，这些程序应包括（但不限于）数据输入或采集、数据储存、数据传输和数据处理的完整性；
- 对计算机和自动化设备进行维护，以确保其功能正常，并提供保证检验数据完整性所必需的环境和工作条件；
- 制定和执行保证数据安全的适当程序，包括防止非授权人员接触和未经批准修改计算机记录。

⑧实验室应制定其技术工作中所使用的消耗材料的采购、验收和贮存的程序。

（8）检验样品的处置：

①实验室应建立对拟检验样品的唯一识别系统，以保证在任何时候对样品的识别不发生混淆。

②在接收检验样品时，应记录其状态，包括是否异常或是否与相应的检验方法中所描述的标准状态有所偏离。如果对样品是否适用于检验有任何疑问，或者样品与提供的说明不符，或者对于要求的检验规定得不完全，实验室应在工作开始之前询问委托方，要求进一步予以说明。实验室应确定是否已完成了对样品的必要准备，包括是否按委托

方要求对样品进行的相应准备。

③实验室应在质量文件中规定和适当的设施避免检验所用样品在贮存、处置、准备检验过程中变质或损坏，并遵守随样品提供的任何有关说明书。如果样品必须在特定的环境条件下贮存或处置，则应对这些条件加以维持、监控和记录（如必要）。当检验样品或其一部分需妥善保存时（例如：基于记录、安全或价值昂贵或日后对检验进行检查的原因），实验室应有贮存和安全措施，以保护这些需要妥善保存样品或其部分状态的完整性。

④实验室应编制对检验样品接收、保存或安全处置的质量程序文件，包括为维护实验室诚实性所必需的各项规定。

（9）记录：

①实验室应有适合自身具体情况并符合现行规章的记录制度。所有的原始观测记录、计算和导出数据、记录以及证书副本、检验证书副本、检验报告副本均应归档并保存适当的期限。每次检验的记录应包含足够的信息已保证其能够再现。记录应包括参与抽样、样品准备、检验人员的标识。记录更改应按适当程序规范进行。

②所有记录（包括有关校准和检验仪器设备的记录）、证书和报告都应安全贮存、妥善保管并为委托方保密。

（10）证书和报告：

①对于实验室完成的每一项或每一系列检验结果，均应按照检验方法中的规定，准确、清晰、明确、客观地在检验证书或报告中表述，应采用法定计量单位。证书或报告中还应包括为说明检验结果所必需的各种信息采用方法所要求的全部信息。

②每份检验证书或报告至少应包括以下信息：

- 标题，例如“检验证书”或“检验报告”；
- 实验室的名称与地址，进行检验的地点（如果与实验室地址不同）；
- 检验证书或报告的唯一性标识（如序号）和每页及总页数的标识；
- 委托方的名称和地址（如果适用）；
- 被检验样品的说明和明确标识；
- 检验样品的特性和状态；
- 检验样品的接收和进行检验的日期（如果适用）；
- 对所采用的检验方法的标识，或者对所采用的任何非标准方法的明确说明；
- 涉及的抽样程序（如果适用）；
- 对检验方法的任何偏离、增加或减少以及其他任何与特定的检验有关的信息，如环境条件等；
- 测量、检查和导出的结果（适当地辅以表格、图、简图和照片加以说明），以及对结果失效的证明；
- 对估算的检验结果不确定度的说明（如果适用）；
- 对检验证书或报告（不管如何形成）内容负责人的签字、职务或等效标识，以及签发日期；
- 如果适用，做出本结果仅对所检验样品有效的声明；
- 未经实验室书面批准，不得复制检验证书或报告（完整复制除外）的声明。

③如果检验证书或报告中包含分包方所进行的检验结果，则应明确地标明。

④应合理地编制检验证书或报告，尤其是检验数据的表达应易于读者理解。注意逐一设计所承担不同类型检验证书或报告的格式，但标题应尽量标准化 。

⑤对已发出的检验证书或报告做重大修改，以另发文的方式，或采用对“编号为××××的检验证书或报告”做出补充声明或以检验数据修改单的方式。这种修改应有相应规定并符合本准则第12条的全部相应要求。

⑥当发现诸如检验仪器设备有缺陷等情况，而对任何证书、报告或对证书或报告的修改单所给出的结果的有效性产生疑问时，实验室应立即以书面形式通知委托方。

⑦当委托方要求用电话、电传、图文传真或其他电子和电磁设备传送检验结果时，实验室应保证其工作人员遵循质量文件规定的程序，这些程序应满足本准则的要求，并为委托方保密。

（11）检验的分包：

①如果实验室将检验工作的一部分分包，接受分包的实验室要符合本准则的要求；分包比例必须予以控制（限仪器设备使用频次低、价格昂贵及特种项目），实验室应确保并证实分包方有能力完成分包任务，并能满足相同的能力要求。实验室应将分包事项以书面形式征得委托方同意后方可分包。

②实验室应记录和保存调查分包方的能力及符合性的详细资料，保存有关分包事项的登记册。

（12）外部支持服务和供应：

①实验室在寻求本准则未涉及的外部支持服务和供应以支持其检验工作时，应选用能充分保证实验室检验质量的外部支持服务和供应。

②如外部支持服务或供应商无独立的质量保证，实验室则应制定有关程序确保所购仪器设备、材料和服务符合规定的要求。只要有可能，实验室应确保所购仪器设备和消耗材料在使用前按相应的检验所要求的标准规范进行检验、校准或检定（验证）。

③实验室应保存所有为检验提供所需的支持服务和供应品的所有供应商的记录。

（13）抱怨：

①实验室应在质量文件或程序中，做出处理委托方或其他单位对实验室工作提出抱怨的规定，并记录和保存所有抱怨及处理意见。

②当抱怨或其他任何事项是对实验室是否符合其方针或程序、或者是否符合本准则要求、或者是对其他有关实验室检验质量提出疑问时，实验室应确保按本准则5.3条的要求，立即对抱怨涉及的范围和职责进行审核。

2. 实验室认可

实验室认可由中国实验室国家认可委员会组织实施，其评审标准为：CNAL/AC 01—2003《检测和校准实验室认可准则》，其认可评审的主要内容为：

（1）管理要求方面：组织；质量体系；文件控制；要求、标书和合同的评审；检测和校准的分包；服务和供应品的采购；服务客户；抱怨；不符合检测和/或校准工作的控制；纠正措施；预防措施；记录的控制；内部审核；管理要求。

（2）技术要求方面：总则；人员；设施和环境条件；检测和校准方法及方法的确认；

设备；测量溯源性；抽样；检测和校准物品（样品）的处置；检测和校准结果质量的保证；结果报告。

计量认证与实验室认可的比较见表 14-2。

表 14-2　计量认证与实验室认可比较表

	计量认证	实验室认可
目的	提高实验室管理水平	提高实验室管理水平
依据	《计量法》第二十二条，《计量法实施细则》第七条；GB/T 15481—95 或 ISO/IEC 导则 25～90	GB/T 15481—2000 或 CNAL/AC 01—2003 等同采用 ISO/IEC 17025—1999
性质	计量认证是强制性的，根据计量法规定，未经计量认证的质检机构，不得向社会提供公证数据	实验室认可是自愿性的，CNAL 的认可原则中，第一项就是自愿原则
对象	产品质量检验机构的检测实验室（部分扩展到国防科研、地质分析、能源和环境监测、检测实验室）	第一、二、三方的检测和（或）校准实验室
类型	分两级（国家和省级）进行	一级国家认可
实施	各级政府的质量技术监督部门	中国实验室国家认可委员会
考核内容	公正性和技术能力（13 个要素，56 条）	公正性和技术能力
		两大方面：管理要求、技术要求，24 条
结果	发证书，可使用 CMA 标志	发证书，可使用认可标志
国际接轨	对国内适用	国际通行做法，CANL 已与亚太地区实验室认可合作组织（APLAC）签订互认协议
发展动态	继续维持（因有法律依据）	最新修改稿涵盖了 ISO 9000 系列标准，已变成正式国际标准 ISO/IEC 17025

14.3.3 规范化监测的全过程

环境监测工作包括布点、采样、检测、数据处理和综合评价等几个环节，要求对从布点到取得数据的整个过程进行全面质量管理。监测工作要按照统一的技术规范、方法的要求，依照一定的程序，进行科学的组织与技术上的规范化管理。主要有以下几个方面：

（1）样品的时空代表性与真实性：

按规范要求布设监测网点，取得最佳点位数和最佳点位，保证监测数据的代表性、可比性，布点记录和图表应齐全。

（2）样品的采集、保管与运输：

按规范要求，保证所采集样品的真实性和代表性，既能满足时空要求，又要样品在分析前不发生物理化学性质的变化。采样方法、采样器具、盛装样品的容器以及样品的保存、运输及有关的记录表格都要规范化。

（3）样品的检测分析与数据处理：

样品检测按规定方法进行。操作要规范化，检测结果有效位数的取舍、异常值的判断与剔除方法、误差的计算等要符合相应的标准规定。

（4）检测工作的质量保证：

样品登记、任务下达、原始记录以及数据报表等都应制定出规范化的表格。其中，对可能影响检测结果的有关因素（如仪器设备、样品情况、环境条件等）要做详细的记录。

（5）检测结果的审核与发出：

数据的规范管理与检测报告的审核程序：数据管理要规范化，检测数据的记录、删改要按照有关规定执行，原始记录一律不得用铅笔书写，个人不得保存原始记录。

环境监测机构报出的检测结果要经过三级审核，各级负责人签字后，方为有效。所谓三级审核，即检测结果要经有关人员复核，质量保证负责人审核，最后报本单位技术负责人签字后才能对外发出。

各种原始记录与检测报告，一律要按国家规定使用法定计量单位。

14.4 实验室质量控制与数据统计处理

环境监测质量保证包括环境监测全过程的质量管理和措施，实验室质量控制（简称QC）是环境监测质量保证的重要组成部分。

当采集到具有代表性和有效性的样品送到实验室进行分析检测时，为获得符合质量要求的数据，就必须对分析过程的各个环节实施质量控制，如各种质控技术和程序管理的规定等。实验室质量控制包括实验室内的质量控制（内部质量控制）和实验室间的质量控制（外部质量控制）。

14.4.1 实验室内质量控制

1. QC 的目的和意义

QC 的目的在于控制监测分析人员的实验误差，使之达到规定的范围，以保证检测结果的精密度和准确度能在给定的置信水平内，达到容许限规定的质量要求。

（1）关于误差的概念：

由于人们认识能力的不足和科学技术水平的限制，测量值与真值（某量的响应体现出的客观值或真值）之间总是存在差异，这个差异叫做误差（Error）。任何测量结果都具有误差，误差存在于一切测量的全过程。

（2）误差的分类：

①系统误差：又称恒定误差、可测误差或偏倚，是指在多次测量同一量时，某测量值与真值之间的误差的绝对值和符号保持恒定或归结为某几个因数函数，它可以修正或消除。

②随机误差：是由测量过程中各种随机因素的共同作用造成的。在实际测量条件下，多次测量同一物质量时，误差的绝对值和符号的变化时大时小、时正时负，但是主要服从正态分布，具有下列特点：

- 有界性：在一定条件下，对同一物质量进行有限次测量的结果，其误差的绝对值不会超过一定界限。
- 单峰性：绝对值小的误差出现的次数比绝对值大的误差出现的次数多。

- 对称性：在测量次数足够多时，绝对值相等的正误差与负误差出现的次数大致相等。
- 抵偿性：在一定条件下，对同一物质的量进行测量，随机误差的代数和随着测量次数的无限增加而趋于零。

其产生的原因是由许多不可控制或未加控制的因素的微小波动引起的。如环境温度的变化、电源电压的微小波动、仪器噪声的变化、分析人员判断能力和操作技术的差异等。它可以减小，不能消除，减小的方法是增加测量次数。

③过失误差：是由测量过程中发生不应有的错误造成的，如错用样品、错加试剂、仪器故障、记录错误或计算错误等。过失错误一经发现必须立即纠正。

（3）误差的表示方法：

①绝对误差：测量值和真值之差，称为绝对误差。即：绝对误差=测量值－真值。

②相对误差：绝对误差与真值的比值，叫作相对误差：

$$\text{相对误差}(RE\%)=\frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}}\times 100\% \qquad (14\text{-}10)$$

由于真值一般是不知道的，所以绝对误差常以绝对偏差表示。

某一测量值与多次测量值的均值之差：

$$d_i = x_i - \overline{x} \qquad (14\text{-}11)$$

绝对偏差与均值的比值，叫作相对偏差：

$$\text{相对偏差}(\%)=\frac{d_i}{\overline{x}}\times 100\% \qquad (14\text{-}12)$$

③平均偏差：绝对偏差的绝对值之和的平均值，用平均偏差表示：

$$\text{平均偏差}(\overline{d})=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|d_i| \qquad (14\text{-}13)$$

④相对平均偏差：平均偏差与均值的比值，叫作相对平均偏差：

$$\text{相对平均偏差}(\%)=\frac{\overline{d}}{\overline{x}}\times 100\% \qquad (14\text{-}14)$$

⑤极差：一组测量值内最大值与最小值之差，称为极差：

$$R=X_{max}-X_{min} \qquad (14\text{-}15)$$

差方和 S、方差 s^2、标准偏差 s、相对标准偏差（RSD）或变异系数（CV），用以下各式表示：

$$S=\sum_{i=1}^{n}x_i^2-\frac{1}{n}(\sum_{i=1}^{n}x_i)^2 \qquad (14\text{-}16)$$

$$s^2=\frac{1}{n-1}\left[\sum_{i=1}^{n}x_i^2-\frac{1}{n}(\sum_{i=1}^{n}x_i)^2\right] \qquad (14\text{-}17)$$

$$s=\sqrt{\frac{1}{n-1}\left[\sum_{i=1}^{n}x_i^2-\frac{1}{n}(\sum_{i=1}^{n}x_i)^2\right]} \qquad (14\text{-}18)$$

$$RSD(\%)=\frac{s}{\overline{x}}\times 100\% \qquad (14\text{-}19)$$

（4）准确度和精密度：

某单次重复测定值的总体均值与真值之间的符合程度叫做准确度。准确度一般用相对误差来表示。

$$RE(\%)=\frac{\mu-\bar{x}}{\mu}\times100\% \qquad (14\text{-}20)$$

在特定分析程序和受控条件下，重复分析某一样品测定值之间的一致程度称为精密度。它可以用标准偏差、相对标准偏差、平均偏差或相对平均偏差来表示。

2. QC 程序

（1）方法选定：

分析方法是分析检测的核心。每个分析方法各有其特定的适用范围，应首先选用国家或行业、地区标准分析方法。这些方法是通过统一验证和标准化程序确定为标准的，是最可靠的分析方法。

如果没有相应的标准方法时，应优先采用统一方法，这种方法也是经过验证的，是比较成熟和完善的分析方法，在经过全面的标准化程序和有关机构批准后可以确定为标准方法。

如果在既无标准方法也无统一方法时，也可选用其他方法，但必须做等效实验，报经上级批准后才能使用。因为按实验室认可 CNAL/AC 01 评审核查要求中第“5.4.2 方法的选择”一节，选择分析方法可优先使用以国标、区域或国家标准发布的方法，实验室除了选择上述三类方法外，还可选择知名的技术组织或有关科学书籍和期刊公布的方法，或由设备制造商指定的方法等。

（2）基础实验：

1）对选定的监测分析方法，要了解其特性，正确掌握实验条件，必要时，应带已知样品（明码样）进行方法操作练习，直到熟悉和掌握为止。

2）做空白实验：

①空白值的大小和它的分散程度，影响着方法的检测限和检测结果的精密度。

②影响空白值的因素有：实验用水质量、试剂纯度、试液配制质量、玻璃器皿的洁净度、精密仪器的灵敏度和精确度、实验室的清洁度、分析人员的操作水平和经验等。一般测定 COD、BOD 和 TOC 不能使用去离子水，测 Na 等又不能使用蒸馏水。

③空白实验值的要求：空白实验的重复结果应控制在一定的范围内，一般要求平行双份测定值的相对差值不大于 50%。当空白实验的计算值小于或等于方法规定值时为合格，可进行下一步实验。

（3）检测（出）限的估算：

检测（出）限是指所用方法在给定的可靠程序内可以从零浓度检测到（检出）待测物的最小量（或浓度）。所谓检出，是指定性检出，判定样品中是否有浓度高于空白的待测物质。

当计算值大于方法规定值时，应检查原因，直至计算值合格为止，若经重复实验，检测（出）限仍大于或低于方法检测限时，可用作本实验室的检出限，因检出限受诸多因素的影响，若统一规定某种方法的检出限是不够合理的。

3. 校准曲线的绘制

绘制校准曲线时：

①至少应包括 5 个浓度点的信号值。有的自动化监测仪器只设置 2～3 个浓度，这不够合理。

②校准曲线分为工作曲线和标准曲线，应根据具体方法选用。标准曲线省去了标准系列的前处理程序，必须注意待测成分前处理过程中的沾污和损失。

③测定信号值后，在坐标纸上绘制散点分布图或用计算机绘制曲线。

④若散点图的点阵分布满足要求后，再进行线性回归处理，根据回归结果建立回归方程 $y=a+bx$。否则应查找原因后，再进行回归。

4. 常规监测的质控程序

常规监测质控的主要目的是控制检测数据的准确度和精密度，常用的程序有：

①平行样分析：同一样品的两份或多份子样在完全相同的条件下进行同步分析，一般做平行双样，它反映检测的精密度（抽取样品数的 10%～20%）。

②加标回收分析：在测定样品时，于同一样品中取双份，其中一份加入一定已知含量的物质同时进行测定，然后在测定结果中扣除样品的测定值，计算回收率，一般应为样品数量的 10%～20%。应注意要在试样处理前加入，这样才能判断试样处理方法的可靠性。

③密码样分析：密码样分析，是在所需分析的样品中，随机抽取 10%～20%的样品，编为密码样，这些样品对分析者本人均是未知样品，通常有加标或平行密码样。

④标准物质（或质控样）比对分析：标准物质是经权威部门（或一定范围的实验室）定值，有准确保证值的样品，用标准物质（或质控样）做比对分析，可以采取明码或密码的形式，它可以检查分析检测的准确性。目前的水质、土壤、固体、西红柿叶等都有标准物质。

⑤室内互检：在同一实验室内的不同分析人员之间的相互检查和比对分析。

⑥室间外检：将同一样品的子样分别交付不同实验室进行分析，以检验分析的系统误差。

⑦方法比较分析：对同一样品分别使用具有可比性的不同方法进行测定，并将结果进行比较。

14.4.2 实验室间质量控制

（1）目的：在于使协同工作的实验室间能在保证基础数据质量的前提下，提供准确可靠的检测结果，即在控制分析检测的随机误差达到最小的情况下，进一步控制系统误差。主要用于实验室性能评价和分析人员的技术评定：协作实验仲裁分析等方面。

（2）质控程序：

①建立工作机构：通常由上级单位的实验室或专门组织的专家技术组负责主持该项工作。

②制订计划方案：按照工作目的、要求制订工作计划，包括实施范围、实施内容、实施方式、日期、数据报表及结果评价方法、标准等。

③标准溶液校准：由组织该项工作的机构在分发标准样品之前，先向各实验室发放一份标准物质（包括标准溶液等），与各实验室的基准进行比对分析，以发现和消除系统误差，一般是使用接近分析方法上限浓度的标准来进行。测定后用 t 检验法检验两份样品的测定结果有无显著性差异。

④统一样品的检测：在上级机构规定的期限内进行样品检测，包括平行样测定、空白实验等，按要求上报结果。

⑤实验室间质量控制考核报表及数据处理：主管机构在收到各实验室统一样品测定结果后，及时进行登记、统计和处理，以规定的误差范围评价各实验室数据的质量（一般采用扩展标准偏差或不确定度来评价）；绘制质量控制图，检查各实验室间是否存在系统误差。

14.4.3 数据统计处理

在环境监测或质控工作中，经常要处理各种监测数据，这些数据经常表现出波动，甚至在相同条件下，获得的实验数据也会有不同的取值。对此，可用数理统计的方法处理获得有代表性的数据，以正确地判别数据的取舍。

首先应剔除低于使用方法检出限的数据，这类数据除不参加统计外，也不能作为排放污染物总量的计算依据。

1. 数据处理的程序

数据的整理与修约：按照有效数字的规定，进行有效数字的修约和数值计算和检验，然后将数据列表。

（1）有效数字的意义：0、1、2、3、4……9 这 10 个数码称为数字，由单一数字或多个数字可以组成数值，一个数值中，各个数字所保留的位置称数位。

测量结果的记录、运算和报告，必须用有效数字。有效数字用于表示测量结果，指测量中实际能测得的数值，即表示数字的有效意义。一个由有效数字构成的数值，其倒数第二位以上的数字应该是可靠的，只有末位数字是可疑的或为不确定的。所以，有效数字是由全部数字和一位不确定数字构成的。由有效数字构成的测量结果，只应包含有效数字。对有效数字的位数不能任意增删。

数字“0”，当它用于指示小数点的位置而与测量的准确度无关时，不是有效数字，这与“0”在数值中的位置有关。例如：

①第一个非零数字前的“0”不是有效数字。

0.049 8	三位有效数字
0.005	一位有效数字

②非零数字中的“0”是有效数字。

5.008 5	五位有效数字
8 502	四位有效数字

③小数中最后一个非零数字后的“0”是有效数字。

5.850 0	五位有效数字
0.390%	三位有效数字

④以“0”结尾的整数，有效数字的位数难以判断，如 58 500 可能是三位、四位或五位有效数字，在此情况下，应根据测定值的准确度数字或指数形式确定。

5.85×10^4	三位有效数字
$5.850\,0 \times 10^4$	五位有效数字

（2）数值修约规则：推荐按 GB 8170—87 数值修约规则进行数值修约。确定修约位数的表达方式：

①指定位数：指定修约间隔为 $10n$（n 为正整数），或指明将数值修约到几位小数。

②指定修约间隔为 1，或指明将数值修约到个数位。

③指定修约间隔为 $10n$，指明将数值修约到 $10n$ 位数（n 为正整数），或指明将数值修约至“十”、“百”、“千”……位数。

④指定将数值修约到 n 位数。

（3）进舍规则：应按照“四舍六入五单双”的原则取舍。

①拟舍弃数字的最左一位数字小于 5 时，则舍去，即保留的各位数字不变。如：

将 12.145 8 修约到一位小数，得 12.1。

将 12.125 8 修约到两位有效位数，得 12。

②拟舍弃数字的最左一位数字大于 5 或虽等于 5 但其后的数字并非全部为“0”时，则进 1，即保留的末位数字加 1。如：

将 1 268 修约到“百”位数，得 13×10^2（特定时可写为 1 300）。

将 1 268 修约到三位有效数，得 127×10（特定时可写为 1 270）。

将 10.502 修约到个位数，得 11。

③拟舍弃数字的最左一位数字为 5，而后面无数字或皆为 0 时，若所保留的末位数字为奇数（1、3、5、7、9），则进 1，为偶数（2、4、6、8、0），则舍弃。

如：修约间隔为 0.1（或 10^{-1}）：

拟修约数值	修约值
1.050	1.0
0.350	0.4

修约间隔为 1 000（或 10^3）：

拟修约数值	修约值
2 500	2×10^3（特定时可写为 2 000）
3 500	4×10^3（特定时可写为 4 000）

将下列数字修约成两位有效位数：

拟修约数值	修约值
0.325	0.032（特定时可写为 32×10^{-3}）
32 500	32×10^3（特定时可写为 32 000）

④负数修约时，先将它的绝对值按上述①～③规定进行修约，然后在修约值前面加上负号。

例 1：将下列数字修约到“十”位数：

拟修约数值	修约值
－355	－36×10（特定时可写为－360）
－325	－32×10（特定时可写为－320）

例 2：

拟修约数值	修约值
－365	－36×10（特定时可写为－360）
－0.036 5	－0.036

（4）不得连续修约：

①拟修约数字应在确定修约位数后一次修约获得结果，而不得多次按规则②连续修约。

例：15.454 6 修约间隔为 1：

正确：15.454 6→15

不正确：15.454 6→15.455→15.46→15.5→16

②在具体实施中，有时检测与计算部门先将获得的数值按指定的修约位数多一位或几位报出，而后由其他部门判定。为避免产生连续修约的错误，应按下述步骤进行：

报出数值最右的非零数字为 5 时，应在数值后面加“+”或“－”或不加符号，以分别表明已进行过舍、进或未舍未进。

如：16.50（+）表示实际值大于 16.50，经修约舍弃成为 16.50；16.50（－）表示实际值小于 16.50，经修约进 1 成为 16.50。

如果判定报出值需要进行修约，当拟舍弃数字的最左一位数字为 5 而后面无数字皆为 0 时，数值后面有（+）号者进 1，数值后面有（－）号者舍去，其他仍按规则②进行。

如：

实测值	报出值	修约值
15.451 46	15.5（－）	15
16.520 3	16.5（+）	17
17.500 0	17.5	－18
－15.454 6	－15.5（－）	－15

（5）记数规则：

①记录数据时，只保留一位可疑数字。

例如：用最小分度值为 0.1 mg 的分析天平称量时，有效数字可以记录到小数点后第 4 位。用分度标记的吸管或滴定管量取溶液时，读数的有效位数可达其最小分度后一位，保留一位不确定数字。

②表示精密度通常只取一位有效数字。测定次数很多时，可取两位有效数字，且最多只取两位。

③在计算中，当有效数字位数确定后，其余数字应按修约规则一律舍去。

④在计算中某些倍数、分数、不连续物理量的数目，以及不经测量而完全根据理论计算或定义得到的数值，其有效数字的位数可视为无限。这类数值在计算中需要几位就可以写几位。

例如：数字中的 x、e；三角形面积 S=（1/2）ah 中的 1/2；1m=100cm 中的 100；测定次数 n；方差的自由度 f 等。

⑤测量结果的有效数字所能达到的位数，不能低于方法检出限的有效数字所能达到

的数位。

（6）近似计算规则：

①加减法：几个近似值相加减时，其和或差的有效数字位数，与小数点后位数最少者相同。在运算过程中，可以多保留一位小数。计算结果则按数值修约规则处理。

②乘法和除法：几个数值相乘除时，所得的积或商的有效数字位数决定于各种值中有效数字位数最少者。在实际运算时，先将各近似值修约至比有效数字位数最少者多保留一位有效数字，再将计算结果按上述规则处理。

例如：$0.067\,6 \times 70.19 \times 6.502\,3 \approx 0.067\,6 \times 70.19 \times 6.502 = 30.850\,975\,688$

最后计算结果用三位有效数字，表示为：30.9。

③乘方和开方：几个数值相乘或开方，原近似值有几位有效数字，计算结果就可以保留几位有效数字。

如：$6.54^2 = 42.771\,6$　　保留三位有效数字为：42.8

$7.39^{1/2} \approx 2.718\,45\ldots$　　保留三位有效数字则为：2.72

④对数和反对数：在计算中，所取对数的小数点后的位数（不包括首数）应与真数的有效数字位数相同。

如：H^+浓度为 7.98×10^{-2} mol/L 的溶液的 pH 值：

$C_{H^+} = 7.98 \times 10^{-2}$ mol/L

$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg(7.98 \times 10^{-2}) = 1.098$

pH 值为 3.20 的溶液的 H^+浓度：

$pH = -\lg C_{H^+} = 3.2$

$C_{H^+} = 6.3 \times 10^{-4}$ mol/L

⑤平均值：求 4 个或 4 个以上准确度接近的近似值的平均值时，其有效数字可增加一位。

如：求 3.77、3.70、3.79、3.80、3.72 的均值 $\bar{x}$：

$$\bar{x} = (3.77+3.70+3.79+3.80+3.72)/5 = 3.756$$

2. 正态样本异常值的判断和处理

将上述计算和整理后的数据列入相应的表中进行数据异常值检验。所谓异常值是指样本中的个别值，它可能是总体固有的随机变异性的极端表现，属于同一总体。它也可能是由于实验条件和实验方法的偶然偏离所产生的结果，这种异常值与样本观测值不属于同一总体，应按数据统计规则进行判断和处理。

（1）判断规则及处理程序：

判断规则通常有：Grubbs 法、Dixon 法、Cochran 法、偏度峰度法等。

1）根据实际情况，选定适宜的异常值检验规则。

2）指定检出水平 a，一般取 5%、1%（或 10%）。

3）将观测值代入检验规则进行计算。

4）根据 a 和观测值个数（n），查表确定统计量的临界值。

5）将临界值和计算值进行比较，对不合格的异常值，应尽可能寻找异常值的技术上和物理上的原因，作为处理的依据。

①Grubbs 法：

适用范围：用于多组测量值的均值的一致性，或一组测量值（n）的一致性检验。检出异常值个数不超过 1。

检验步骤：

单侧情形检验：

a．将观测值按大小顺序排列成 x_1，…，x_n，其中最大为 x_n，最小为 x_1，计算样本均值 $\bar{x}$ 和样本标准差 s，即：

$$\bar{x} = (x_1 + \cdots + x_n)/n \qquad (14\text{-}21)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1}(\sum_{i=1}^{n}(x_i^2 - n\bar{x}^2))} \qquad (14\text{-}22)$$

b．计算统计量 G_n：

$$G_n = (x_n - \bar{x})/s \qquad (14\text{-}23)$$

c．确定检出水平α，由表查出对应的 n、α的临界值。

d．当 $G_n > G_{1-\alpha(n)}$，判断最大值 x_n 为异常值，否则，判断“没有异常值”。

e．在给出剔出水平α的情况下，由表查出的 n、α的临界值 $G_{1-\alpha^*(n)}$，当 $G_n > G_{1-\alpha^*(n)}$，判断 x_n 为高度异常值；否则，判断“没有高度异常的异常值”，对最小观测值的检验，使用统计量 G_n'。

$$G_n' = (\bar{x} - x_1)/s \qquad (14\text{-}24)$$

其余规则相同。

双侧情形检验：

a．计算 G_n 和 G_n' 的值。

b．确定检出水平α，查出对应的 n、α的临界值，设临界值 $G_{1-\alpha(n)}$。

c．当 $G_n > G_n'$，且 $G_n > G_{n(1-\alpha^*)/2(n)}$，判断 x_n 为异常值，否则，判断“没有异常值”。

例：同一样品做 10 次平行测定，获得数据分别为 4.41、4.49、4.50、4.51、464、4.75、4.81、4.95、5.01、5.39，检验最大值是否是异常值，取检出水平 a=5%的最大值为 5.39。

计算：$\bar{x}$=4.746，s=0.305，n=10

G_{10}=（x_{10}－$\bar{x}$）/s=（5.39－4.746）/0.305=2.111

当 n=10 时，$G_{0.95(10)}$=2.176。

因 $G_{10} < G_{0.95(10)}$，故判断 x_{10}=5.39 为正常值。

②Dixon 检验法：

适用范围：检验一组观测值的一致性检验适用于检出一个或多个异常值。

单侧情形检验：

a．按大小顺序排列观测值 $x_1 \leqslant x_2 \leqslant \cdots \leqslant x_n$ 计算统计量（计算公式可查表），如：检验 n 为 3～7 次的高端异常值为：$D = \dfrac{x_1 - x_{n-1}}{x_n - x_1}$ （14-25）

检验低端异常值为：$D' = \dfrac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$ （14-26）

b．确定检出水平α，由表查出对应的 n、α的临界值 $D_{1-\alpha(n)}$。

c．检验高端值时，当 $D>D_{1-\alpha(n)}$，判断 x_n 为异常值。

检验低端值时，当 $D'>D_{1(1-\alpha(n))}$，判断 x_1 为异常值，否则，判断“没有异常值”。

d．在给定剔除水平α^*的情形下，由表查出 n、α^*的临界值 $D_{1-\alpha^*(n)}$。

检验高端值时，当 $D>D_{1-\alpha^*(n)}$，判断 x_n 为高度异常值，否则判断为“没有高度异常值”。

检验低端值时，当 $D'>D_{1-\alpha^*(n)}$，判断 x_1 为异常值，否则判断“没有异常值”。

双侧情形检验：

a．统计量同单侧计算。

b．确定检出水平α，查表中对应的 n、α的临界值。

c．当 $D>D'$，$D>D_{1-\alpha(n)}$判断 x_n 为异常值。

当 $D'>D$，$D'>D_{1-\alpha(n)}$判断**为异常值，否则没有异常值。

d．在给出水平α^*的情形下，查表，对应的 n、α的临界值 $D_{1-\alpha^*(n)}$，当 $D>D'$，$D>D_{1-\alpha^*(n)}$，判断 x_n 为高度异常值。当 $D'>D$，$D'>D_{1-\alpha^*}$，判断 x_1 为异常值，否则，判断“没有高度异常值”。

③Cochran 检验法：

适用范围：剔除多组观测值中精密度较差的一组数据，检验多组方差的一致性。

检验步骤：

a．将 L 个标准差按大小顺序排列，其中最大都为 S_L。

b．计算统计量 C：

$$C=\frac{S_L^2}{\sum_{i=1}^{n}S_i^2} \tag{14-27}$$

若 n=2，每组测量值的极差分别为 R_1，R_2，…，R_L，按下式计算统计量 C。

$$C=\frac{S_L^2}{\sum_{i=1}^{2}S_i^2} \tag{14-28}$$

c．确定检出水平α，由表查出对应的 n、α的临界值 $C_{\alpha(n)}$。

当 $C>C_{\alpha(n)}$，判断 S_L 为高度异常值，否则，判断为“没有高度异常值”。

当给定剔除水平α^*时，由表查 L、n、α^*的临界值 $C_{\alpha^*(n)}$。

当 $C>C_{\alpha^*(n)}$时，判断 S_L（或 R_L）为高度异常值，否则，判断为“没有高度异常值”。

此外，还有偏度-峰度检验法，由于计算较复杂，这里从略。

（2）注意事项：

1）以识别为目的时，主要找出异常值，判断异常值的主要标准在于判断准确性。要根据所判断错误带来的风险，选择适宜的规则。

2）当主要目的在于估计总体的某个参数，确定异常值是否计入样本，或判断总体是否符合所考察的要求，以确定某样本是否计入样本总体，使判断结果尽量准确。这时，应统一考虑处理异常值的方法和进一步做估计或检验的准确性。

3）有时也可以不经过判断异常值的步骤，而采用稳健估计和稳健检验的办法（如舍去最高值和最低值，将余下的观测值作算术平均估计μ），并不需要追查舍去的是否为异常值，而这种估计也很好地预防了异常值的影响。

4）应用标准差的准确信息：

①判断异常值（或判断其高度异常值）的统计量都以标准差或其估计量为尺度。因此，要尽可能地利用已获得的准确的信息。

②标准差为已知时，判断准确性时，适用于正常、稳定的实验和检测数据，如：质控考核。

（3）对各种检验法的选择：

1）最多只有一个异常值时，采用 Grubbs 检验法较好。

2）出现多个异常值时，最好使用偏度-峰度检验法，但其计算较复杂。

（4）重视检出的异常值给出的信息：

经过一段时间的数据检验后，若出现某异常值的全体明显的系统倾向，说明有系统偏差。

若各个样本经常出现异常值，又不能明确其原因，则应怀疑分布的正态性假设，应选择适宜的统计量再进行统计。

3. 关于测量结果的置信区间

（1）有关名词解释：

1）总体和个体：

①总体：某项测定对象的全体，称为总体。如：测定某样品的全体测定值，就是一个总体。

②个体：全体中的一个单位，称为个体。如：测定某样品全体测定值中的每个测定值，就是一个体。

2）样本和样本容量：

①样本：总体的一部分称为样本。

②样本容量：是样本所含个体的数目。

3）统计量：样本的函数，称为统计量。如：常用的样本均值 $\bar{x}$ 、方差 s^2、标准偏差 s 和相对标准偏差 RSD、极差 R 等。

4）正态分布：在相同条件下，重复实验的结果和测量中的随机误差遵从的分布。其分布曲线由正态分布概率密度函数给出：

$$\varphi_{(x)}=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-(x-\mu)^2/\sigma^2} \tag{14-29}$$

式中：x——该分布中抽取的随机样本值；

μ——正态分布的总体均值，即期望值；

σ——正态分布的总体标准偏差，反映数据的分散程度，其正态分布曲线见图 14-3。

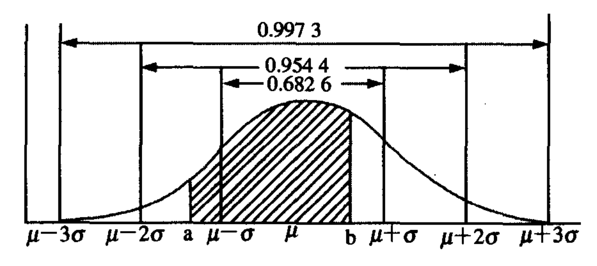


图 14-3　正态分布曲线

经计算得知，正态分布的样本落在下列各区间内外的概率由表 14-3 所示。

表 14-3　正态分布概率

区间 R	落在 R 内的概率（%）	落在 R 外的概率（%）	区间 R	落在 R 内的概率（%）	落在 R 外的概率（%）
$\mu\pm1.00\sigma$	68.26	31.74	$\mu\pm2.000\sigma$	95.44	4.56
$\mu\pm1.645\sigma$	90.00	10.00	$\mu\pm2.567\sigma$	99.00	1.00
$\mu\pm1.960\sigma$	95.00	5.00	$\mu\pm3.000\sigma$	99.73	0.27

（2）正态分布参数的估计：

知道了某一正态分布的均值和标准偏差，这一正态分布即可完全确定，通过来自正态分布总体的样本，可以估计正态分布的参数μ和 σ。

正态分布总体均值μ 的估计是：

$$\hat{\mu}=\bar{x}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i \tag{14-30}$$

正态分布总体标准偏差 σ 的无偏估计是：

$$\hat{\sigma}=s=\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x}_n)^2} \tag{14-31}$$

式中：$\hat{\mu}$ ——总体均值μ的估计量；

$\hat{\sigma}$ ——总体标准偏差 σ 的无偏估计量；

x_i——总体的样本（$i=1$，2，…，n）；

$\bar{x}$ ——样本均值；

s——样本标准差。

（3）测量结果的区间估计及置信区间

当以某一概率估计总体参数时，这个总体参数将被包含于多大范围之中的估计叫做区间估计。这个区间称为总体参数的置信区间。其大小与所取置信水平的总体参数的概率（称为置信水平）有关，常以 1-α 表示，α 为一很小的概率，称为显著性水平。

（4）总体均值μ的区间估计

当测量值的总体遵从正态分布 N（μ，σ^2）时，x_1，x_2，…，x_n 为来自总体的一组测量值，当总体方差 σ^2 已知或未知时，即可从总体均值做区间估计，但 σ^2 未知的总体均值区间估计应用得更为广泛。其估计步骤如下：

①计算样本均值：

$$\bar{x}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i \tag{14-32}$$

②计算样本标准偏差：

$$s=\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x}_n)^2} \tag{14-33}$$

③计算自由度：

$$f=n-1 \tag{14-34}$$

④确定置信水平为 1-α，由 t 查出临界值。环境监测中，最常用的置信水平为 0.95，根据情况，有时也用 0.90、0.99，其显著性水平分别为：0.05、0.10、0.01。

⑤计算标准不确定度： $U = t_{0.05f}S/\sqrt{n}$ （14-35）

⑥α的置信水平下，μ的置信区间为：

（$\bar{x} - U$，$\bar{x} + U$）

利用测量结果的区间估计，可以进一步制定不同方法在不同浓度水平下的允许差。

14.5 质量控制的标准化操作程序（SOPs）

QA/QC 应包括从管理到技术，凡是影响数据质量的全部内容、数据记录和资料整编等。质量保证中，尤其是对于监测方法体系的深入了解、现场空白样的处理和测量、操作空白的取得、数据质量的判断等是目前常常被人们所忽视的。

例如，某造纸厂的排放污水 BOD_5 和 COD_{Cr} 的测定结果为：

①BOD_5：110 mg/L；COD_{Cr}：113mg/L。

②BOD_5：98 mg/L；COD_{Cr}：234mg/L。

显然第 1 组数据是错误的，没有哪家造纸厂排放的废水中，对 COD_{Cr} 有贡献的污染物 100%可生物降解。造成错误的原因是采样，即测定 BOD_5 时包括悬浮物，而测定 COD_{Cr} 的样品中相对 SS 较少。不仅是污水，就是我国河水中悬浮物对 COD_{Cr} 的贡献也在 10%～70%范围内（黄河除外），因此不充分注意采样的问题，就可能得出错误的结论。表 14-4 是各要素环境监测中（SOPs）应规定的内容。

表 14-4　SOPs 应规定的内容（QA/QC）

分类	规定内容
各种试剂、标准样品等	领取采样用试剂： ● 检查生产厂家、纯度、规格、有效期等 ● 纯化、溶液配制、保存及处理方法 领取分析用试剂及标准样品： ● 标准贮备液及标准使用液的准备（标准及检查制造厂家、浓度、制作方法）等； ● 制备标准溶液的保存及处理方法
采样及预处理	组装采样装置、流量等的校正，熟知操作方法 ● 采样方法及其性能的确认 ● 采样设备及容器的使用情况、清洗方法及操作空白的检查确认 预处理方法及使用设备、器皿的性能确认方法（回收率、待测物质稳定性或分解率）等 ● 确认全程序操作空白
仪器分析	分析仪器的定期校准、清扫、维护保养、使用情况及标准方法： ● 确定、调整分析仪器的测定条件、校正方法（分离性能、灵敏度、检测限）等 ● 确定进样操作方法 记录方式及取得数据、贮存及检索： ● 操作空白值，现场空白值，试样前处理空白，确认空白漂移情况
数据记录、采集及统计处理等	● 测定操作的全程序记录及保存 ● 数据采集、处理、保存及检索 ● 利用仪器的微机系统处理

14.6 不确定度与误差

14.6.1 不确定度

1. 概述

随着生产力的发展和科学技术的进步，人们对测量数据的准确性和可靠性提出了更高的要求。“不确定度”这个概念也就随之问世，并进行了标准化。因此不确定度问题正受到各行各业从事测量工作的人们的越来越高的重视。

1993 年，国际标准化组织（ISO）等 7 个国际组织联合颁布了《测量不确定度表示指南（Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement)》(简称《GUM》)，建立了在测量中评定和表达不确定度的一般规则。这 7 个国际组织是国际标准化组织（ISO）、国际电工委员会（IEC）、国际计量局（BIPM）、国际法制计量组织（OIML）、国际理论化学与应用化学联合会（IUPAC）、国际理论物理与应用物理联合会（IUPAP）、国际临床化学联合会（IFCC)。1995 年 ISO 等又对《GUM》进行了修订，公布了《GUM》的修订版。我国根据该指南于 1999 年制定了《测量不确定度评定与表示》(JJF 1059—1999)。

“不确定度”一词是 1973 年 J.E.Burns 在《误差与不确定度》中正式提出的。现代误差理论拓宽了误差理论的研究和使用范畴，将静态测量误差与动态测量误差、系统误差和随机误差、测量数据与测量系统、不同误差分布等融为一体，以常见误差源的误差性质及其分布为研究基础，以测量不确定度为研究核心，以动态测量不确定度的分析与评定为研究内容。理论上突破了以统计学理论为基础的传统研究方法，实践上力求统一、实用、可靠的评定准则和方法，水平上实现了误差理论与计算机技术、近代数学物理方法、测量和计量实践，以及与标准化等紧密结合，实现了现代化、科学化和实用化的目标。

2. 不确定度的定义

不确定度（Uncertainty）是测量不确定度（Uncertainty of a Measurement）的简称，在《GUM》中被表述为表征合理地赋予被测量之值的分散性，与测量结果相联系的参数，如标准偏差（或其指定倍数）或置信区间宽度。测量不确定度一般包括很多分量，其中一些分量是由测量序列结果的统计学分布得出的，可表示为标准偏差；另一些分量是由根据经验和其他信息确定的概率分布得出的，也可以用标准偏差表示。在《GUM》中将这些不同种类的分量分别划分为 A 类评定和 B 类评定。

在化学分析的很多情况中，被测量是指被分析物的浓度。然而，化学分析也可用于测量其他量，例如颜色、pH 值等，所以在《GUM》中使用了“被测量”这一通用术语。

不确定度的定义主要考虑了分析人员确信被测量可以被合理地赋值的数值范围。

通常意义上，不确定度这一词汇与怀疑一词的概念接近。在《GUM》中，如未加限

定词，不确定度一词可能指上述定义中的有关参数，或是指对于一个特定量的有限知识。测量不确定度一词没有对测量有效性怀疑的意思，正相反，对不确定度的了解表明对测量结果有效性的信心增加了。

不确定度实际上就是指测定结果的可疑程度，是各种不确定度（如标准不确定度、合成标准不确定度、扩展不确定度、A 类不确定度、B 类不确定度等）的一个总称。

（1）标准不确定度（Standard Uncertainty）是以标准差表示的测量结果不确定度。标准不确定度记为 u。

（2）合成标准不确定度（Combined Standard Uncertainty）是测量结果由其他量值得来时，按其他量的方差或协方差算出的测量结果的标准不确定度。测量结果 y 的合成标准不确定度记为 $u_c(y)$，也简写为 u_c 或 $u(y)$。

（3）扩展不确定度（Expanded Uncertainty）是确定测量结果区间的量，合理赋予被测量之值的分布的大部分可望含于该区间。扩展不确定度记为 U，也可称为展伸不确定度或范围不确定度。

A 类不确定度是用对观测列进行统计分析的方法，来评定标准不确定度。

B 类不确定度是由不同于观测列进行统计分析的方法，来评定标准不确定度。

14.6.2 误差

所谓误差是指测量值与真值之差，其大小反映测量结果偏离真值的程度。

按照误差的性质及产生的原因，通常可分为三类，即随机误差、系统误差和过失误差。随机误差又可称为偶然误差。

14.6.3 误差与不确定度的区别

在实际工作中，由于真值是未知的，使得误差难以确切求得，所以误差是经常不知道的。因此，测量误差的概念其实是一个理想的概念。由此可知，误差是一个单个数据。

统计规律表明，测量值大都是以正态分布的，总是以一定的概率分布在某个区域内。在中间值区域内概率密度最高，远离中间值时其概率密度越低，所以误差不能准确地反映出测量值的准确程度。为此，人们引入了不确定度这个概念。不确定度是表征合理赋予被测量之值的分散性，与测量结果相关联的参数。其大小决定了测量结果的使用价值，不确定度越小，测量结果质量越高，使用价值越大。

比较两者的定义截然不同。前者是指测量结果相对真值的差异大小，后者是指对测量结果的不肯定程度，其区别之处见表 14-5，但两者间也有一定联系，它们都是与测量结果相关联的参数，均由测量结果导出。从不同角度对测量结果进行评价，都具有定量描述的数值，量纲均与被测量相同，来源都是对测量值的认识不足和测量手段的不完善。

表 14-5　误差与测量不确定度的区别

项目	误差	测量不确定度
含义	反映测量结果偏离真值的程度	反映测量结果的分散性程度
符号	非正即负	恒为正值
分类	系统误差、随机误差和过失误差	A 类评定和 B 类评定
表示符号	符号较多，且无规定	规定用 u、u_c、U、Up 表示
自由度	一般不需要考虑	需要考虑
合成方式	代数和或均方根	均方根
主客观性	客观存在，不以人的认识程度而改变	与人们对被测量及测量过程的认识有关
修正性	可用系统误差估计值修正测量结果	不能用不确定度对测量结果进行修正
操作性	真值未知，误差无法确切求得	可用统计方法或先验信息评定不确定度
置信概率	不需要且不存在	需要且存在
与分布的关系	无关	有关
与真值的关系	有关	无关
与测量条件的关系	无关	有关

14.6.4 不确定度的来源

在实际工作中，结果的不确定度有很多来源，例如定义不完整、取样、基体效应和干扰、环境条件、质量和容量仪器的不确定度、参考值、测量方法、人员操作的熟悉程度等。

为了识别分析过程中不确定度的来源，可将监测的全过程分成如下步骤：

（1）样品采集：样品的均匀性；采样方式，如对地表水的随机采样，湖库分层采样，污染源的随机采样、等比例采样；样品移动的影响；样品的物理状态（固体、液体、气体）；温度和压力影响等。

（2）样品制备：分析取样时的样品均质后取样和静置 30 min 后取样、萃取、污染、衍生化、稀释误差；（预）浓缩等。

（3）标准物质对测量系统的影响：标准物质的不确定度；标准物质与样品的匹配等。

（4）仪器的校准：使用标准物质的仪器校准误差；标准物质及其不确定度；校准用的物质是否与样品匹配；仪器的精度等。

（5）检测过程：操作者的熟练程度；被检测基体、干扰物、试剂；试剂的纯度；仪器参数的设置；重复性、实验的精密度等。

（6）数据处理：平均值、修约值的控制；统计；运算等。

（7）结果表示：最终监测结果；不确定度的估计；置信水平。

（8）结果解释：对照限值/范围；法规的符合性；目的的适用性。

14.6.5 不确定度的评定方法

测量不确定度的评定按照评定方法可分为 A 类评定和 B 类评定。这种分类方法在本

质上无任何区别，它仅表示计算测量不确定度的两种不同途径，都是在概率分布基础上，用标准偏差来定量描述。但在评定方法上存在一定区别：A 类评定要求对被测量进行重复观测，通过计算其实验标准差来进行评定；B 类评定不需要重复观测值，只是利用与被测量有关的其他先验信息来评定；A 类评定的自由度由重复测量次数和实验标准差的计算方法求得；B 类评定按其不可靠程度计算。分别见表 14-6 和表 14-7。

表 14-6　几种 A 类评定不确定度的自由度

方法	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20
贝塞尔公式		1	2	3	4	5	6	7	8	9	14	19
Peters 法		0.9	1.8	2.7	3.6	4.5	5.4	6.2	7.1	8.0	12.4	16.7
最大误差法	0.9	1.9	2.6	3.3	3.9	4.6	5.2	5.8	6.4	6.9	8.3	9.5
极差法		0.9	1.8	2.7	3.6	4.5	5.3	6.0	6.8	7.5	10.5	13.1

表 14-7　B 类评定的相对标准差与自由度的关系

相对标准差	自由度	相对标准差	自由度
0	∞	0.30	6
0.10	50	0.40	3
0.20	12	0.50	2
0.25	8		

（1）A 类评定方法：

A 类评定方法采用统计分析法进行评定，其不确定度等于测量的标准差。

当用单次测量值作为被测量的估计值时，不确定度为单次测量的标准差。采用贝塞尔公式进行计算。

$$u(x)=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2} \tag{14-36}$$

当用 n 次测量的平均值作为被测量的估计值时，不确定度为测量平均值的标准差。

$$u(\bar{x})=u(x)/\sqrt{n}=\sqrt{\frac{1}{n(n-1)}\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2} \tag{14-37}$$

（2）B 类评定方法：

B 类评定不用统计方法，而是利用与被测量有关的其他先验信息进行判断。因此，先验信息极为重要。常用的先验信息来源有以前的测量数据；校准证书、检定证书、检测报告及其他证书文件；生产厂家的技术说明书；引用的手册或文件中给出的参考数据及不确定度值等；测量经验、仪器特性和其他有关材料等。

根据先验信息的不同，B 类评定的方法也不同。主要有以下几种：

①若先验信息中给出测量结果的概率分布，及其置信区间和置信水平，则不确定度为给定置信区间的半宽与对应置信水平的包含因子的比值。

$$u=a/k_P \tag{14-38}$$

式中：a——置信区间的半宽；

k_P——对应于置信水平的包含因子。

当给定测量结果服从正态分布时，查正态分布表即可获得包含因子。对于一些常用的置信水平，其对应的包含因子列于表 14-8 中。

表 14-8　正态分布置信概率与包含因子对应表

置信概率 P	包含因子 k	置信概率 P	包含因子 k	置信概率 P	包含因子 k
0.500 0	0.666 7	0.950 0	1.960	0.995 0	2.807
0.682 7	1.000	0.954 5	2.000	0.997 3	3.000
0.900 0	1.645	0.990 0	2.576	0.999 0	3.291

当给定测量结果服从非正态分布时，其包含因子与置信水平的对应关系见表 14-9。

表 14-9　非正态分布置信水平与包含因子对应表

分布类型	P=1	P=0.997 3	P=0.99	P=0.95
均匀分布	$\sqrt{3}$	1.73	1.71	1.65
三角分布	$\sqrt{6}$	2.32	2.20	1.90
反正弦分布	$\sqrt{2}$	1.41	1.41	1.41
两点分布	1.00	1.00	1.00	1.00

②若先验信息中给出测量结果的置信区间和所服从的分布，则不确定度为给定置信区间的半宽 U 与对应分布的包含因子的比值。

$$u = U/k \tag{14-39}$$

在置信水平未知时，一般从保守的角度考虑，正态分布的包含因子取 3，其他分布的置信水平取 1，其包含因子见表 14-9。

③若先验信息中给出的不确定度 U 为标准差的 k 倍时，则不确定度 u 为给出的测量不确定度值与倍数的比值。

$$u = U/k \tag{14-40}$$

④几种常见误差的不确定度计算：

a. 舍入误差：舍入误差的最大误差界限为 0.5，对应的不确定度为：

$$u(x) = 0.5/\sqrt{3} = 0.3 \tag{14-41}$$

b. 引用误差：测量上限为 x_m 的 s 级，其不确定度为：

$$u(x) = x_m \cdot s\%/\sqrt{3} \tag{14-42}$$

c. 示值误差：当某些测量误差给出为最大允许误差 a 时，则不确定度为：

$$u(x) = a/\sqrt{3} = 0.6a \tag{14-43}$$

d. 仪器的基本误差：设某仪器在指定条件下对某一被测量物质进行测量时，可能达到的最大误差为 a，则不确定度为：

$$u(x) = a/\sqrt{3} = 0.6a \quad (14\text{-}44)$$

式（14-44）中，假设为均匀分布。若分布已知，则按实际分布进行计算。

e. 仪器分辨力：设仪器的分辨力为 δ，则其区间半宽度为 a，不确定度为：

$$u(x) = a/\sqrt{3} = \delta/2\sqrt{3} = 0.3\delta \quad (14\text{-}45)$$

f. 仪器的滞后：滞后使得仪器示值连续上升和连续下降时，对同一示值的标准仪器的读数会相差一个大致固定的值 δ，而实际值与在最后到达的方向有关。故该示值的实际值的可读范围宽度为 δ，于是滞后引起的不确定度为：

$$u(x) = \delta/2\sqrt{3} = 0.3\delta \quad (14\text{-}46)$$

上述结果为 ISO 给出，它是基于均匀分布的。在实际中，也可按反正弦分布或两点分布进行计算。

误差和测量不确定度作为经典误差理论和现代误差理论的核心，虽然存在本质的区别，但也具有密切的联系。误差是不确定度的基础，不确定度的评定需要在误差分析的基础上进行。不确定度是误差的综合与发展，它使测量结果的质量有了统一的评定标准。

14.6.6 不确定度评定示例

本书在文献中选择了 9 个监测分析方法的不确定度评定示例。为了能详细地了解各示例中的演算过程，本书尽量保留其比较详细的步骤，只作简要删减。

水中 COD 测量不确定度的评定

（1）测定原理：

取 20.00ml 水样，加入 10.00ml 0.25 mol/L 重铬酸钾溶液和 30ml 硫酸-硫酸银溶液，消解 2h。在酸性条件下，水样中大部分有机物被重铬酸钾氧化，用标定好的硫酸亚铁铵滴定消解后的水样，根据消耗硫酸亚铁铵的体积确定水中 COD 的质量浓度。

硫酸亚铁铵的标定：取 10.00ml 0.25 mol/L 重铬酸钾溶液，用硫酸亚铁铵滴定。根据硫酸亚铁铵消耗的体积，计算得到硫酸亚铁铵的浓度。

（2）数学模型和灵敏度系数：

水中 COD 浓度的计算公式如下：

$$\rho = \frac{V_0 - V_2}{V} \cdot c \times 8 \times 1\,000 \quad (14\text{-}47)$$

式中：ρ——样品中 COD 的质量浓度，mg/L；

c——$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 溶液的浓度，mol/L；

V_0——空白消耗 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 的体积，ml；

V_2——样品消耗 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 的体积，ml；

V——样品的体积，ml。

对式（14-47）中的各分量求偏导数得到各分量的灵敏度系数（见表 14-10）。

（3）各不确定度分量评定：

1）硫酸亚铁铵浓度：

①浓度模型：硫酸亚铁铵浓度按照式（14-48）计算：

$$c=\frac{c'\cdot V_1'}{V_1} \tag{14-48}$$

式中：c——$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$溶液的浓度，mol/L；

c'——$K_2Cr_2O_7$溶液的浓度，mol/L；

V_1'——滴定$K_2Cr_2O_7$溶液的体积，ml；

V_1——消耗$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$溶液的体积，ml。

$$c'=\frac{m'\times 1000\times w'}{M'\cdot V_2'} \tag{14-49}$$

式中：m'——$K_2Cr_2O_7$的称量质量，g；

w'——$K_2Cr_2O_7$的质量分数；

M'——$K_2Cr_2O_7$的摩尔质量，g/mol；

V_2'——$K_2Cr_2O_7$溶液的定容体积，ml。

②各不确定度分量的计算式（14-47）～（14-49）中各分量的量值见表14-10。

表 14-10 不确定度分量的量值、标准偏差和灵敏度系数

量	量值	标准偏差	相对标准偏差	灵敏度系数
m'/g	12.258	0.000 071	5.79×10^{-6}	
w'	1.000	0.002 9	0.002 9	
V_2'/ml	1 000	0.25	0.000 25	
V_1'/ml	10.00	0.012	0.001 2	
V_1/ml	24.81	0.034	0.001 4	
c/（mol/L）	0.100 8	0.000 7	0.006 9	1 196
V_0/ml	24.50	0.034	0.001 4	40.32
V_2/ml	21.51	0.034	0.001 6	−40.32
V/ml	20.00	0.018	0.000 9	6.03

a. 称量过程中的不确定度来自于天平变动性和天平校正。同一时间内对一定量的重铬酸钾进行11次测定，由此可知天平变动产生的不确定度u_1为0.000 041 g。检定天平证书给出的95%置信水平为±0.000 1 g，计算得到u_2为$0.1/\sqrt{3}$=0.000 058 g。合并以上两项，得到称量的不确定度分量为$u_{称}=(u_1^2+u_2^2)^{1/2}$= 0.000 071 g。

b. 按照供应商目录提供的重铬酸钾质量分数为99.5%～100.5%，得到质量分数引入的不确定度为$u_3=0.01/(2\times\sqrt{3})$=0.002 9。

c. 使用1 000 ml的容量瓶配制重铬酸钾溶液，不确定度包含体积不确定度$u_4=0.40/\sqrt{3}$= 0.23 ml和与校准温度不同引起的体积不确定度$u_5=3\times1\ 000\times2.1\times10^{-4}/\sqrt{3}$=0.091 ml。以上2项合成为$(0.23^2+0.091^2)^{1/2}$=0.25 ml。

d. 采用移液管取10.00ml重铬酸钾溶液，其不确定度来源为体积不确定度$u_6=0.020/\sqrt{3}$=0.012 ml和与校准温度不同引起的体积不确定度$u_7=3\times10.00\times2.1\times10^{-4}/\sqrt{3}$=

0.001 2 ml。以上两项合成为（$0.012^2+0.001\ 2^2)^{1/2}$=0.012 ml。

e. 采用 50ml 的滴定管，滴定硫酸亚铁铵的浓度，其不确定度来源为体积不确定度 $u_8=0.050/\sqrt{3}=0.029$ml 和与校准温度不同引起的体积不确定度 $u_9=3\times50.00\times2.1\times10^{-4}/\sqrt{3}=$ 0.018ml。以上两项合成为（$0.029^2+0.018^2)^{1/2}$=0.034ml。

③硫酸亚铁铵测量结果不确定度：硫酸亚铁铵浓度采用相对标准不确定度进行合成。

$$\left(\frac{u(c)}{c}\right)^2=\left(\frac{u(m')}{m'}\right)^2+\left(\frac{u(w')}{w'}\right)^2+\left(\frac{u(V_2')}{V_2'}\right)^2+\left(\frac{u(V_1')}{V_1'}\right)^2+\left(\frac{u(M')}{M'}\right)^2+\left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2+\left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2+\left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2+\left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 \tag{14-50}$$

由式（14-50）得到硫酸亚铁铵浓度的不确定度，结果见表 14-11。

表 14-11　不确定度分量的量值和灵敏度系数

量	量值	标准偏差	灵敏度系数
c/（mol/L）	0.100 8	0.000 7	1 196
V_0/ml	24.50	0.034	40.32
V_2/ml	21.51	0.034	−40.32
V/ml	20.00	0.018	6.03

2）水样消耗硫酸亚铁铵体积：其不确定度的评定同 a，若实验室温度为 23 ，得到不确定度为 0.034 ml。

3）空白消耗硫酸亚铁铵体积：其不确定度的评定同 a，若实验室温度为 23 ，得到不确定度为 0.034 ml。

4）水样体积：采用移液管取 20.00 ml 水样溶液，其不确定度来源为体积不确定度 $u_{10}=0.030/\sqrt{3}=0.018$ ml 和与校准温度不同引起的体积不确定度 $u_{11}=3\times20.00\times2.1\times10^{-4}/\sqrt{3}=0.002\ 4$ ml。以上两项合成等于（0.018 2+0.002 42）$^{1/2}$=0.018 ml。

5）测量结果不确定度：若计 $u(X_i)$为 X_i 分量的标准不确定度，可通过计算 X_i 的相对不确定度得到，则

$$\left(\frac{u}{\rho}\right)^2=\left(\frac{u(m')}{m'}\right)^2+\left(\frac{u(w')}{w'}\right)^2+\left(\frac{u(V_2')}{V_2'}\right)^2+\left(\frac{u(V_1')}{V_1'}\right)^2+\left(\frac{u(M')}{M'}\right)^2+\left(\frac{u(V')}{V'}\right)^2+\left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2+\left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2+\left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 \tag{14-51}$$

式中符号同式（14-47）～（14-49），取值见表 14-10。将各参数取值代入式（14-51），得到 $u/\rho=0.004\ 2$；由式（14-47）可知，$\rho=121$ mg/L；由式（14-48）可知，$V_1=24.81$ ml，$c=0.100\ 8$ mol/L；$u=121\times0.004\ 2=0.51$ mg/L。

（4）扩展不确定度：

选择包含因子 k=3，得到扩展不确定度为 1.5mg/L；ρ 最后测定结果为（121±1.5）mg/L。

红外分光光度法测定水中石油类的不确定度

（1）测定原理：

用四氯化碳萃取水中的油类物质，然后将萃取液用硅酸镁吸附，经去除动植物油等极性物质后，用红外分光测油仪测定波数为 2 930 cm^{-1}、2 960 cm^{-1}、3 030 cm^{-1} 谱带处的吸光度 A_{2930}、A_{2960}、A_{3030}，计算出水样中石油类的浓度。

取样体积为 500 ml，使用 5 cm 的石英比色皿，用红外分光测油仪测定。

（2）数学模式：

水中石油类浓度的计算公式如下：

$$C = C^{*} \cdot \frac{V_0}{V} \tag{14-52}$$

式中：C——水中石油类的浓度，mg/L；

C^{*}——经吸附柱的滤出液中石油类的浓度，mg/L；

V_0——萃取液定容后的体积，ml；

V——水样体积，ml。

由此：

$$\frac{u_C(C)}{C} = \sqrt{\left(\frac{u(C^{*})}{C^{*}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \tag{14-53}$$

式中：$u_C(C)$——水中石油类浓度（C）的合成标准不确定度；

$u_C(C^{*})$——C^{*}的标准不确定度；

$u(V_0)$——V_0 的标准不确定度；

$u(V)$——V 的标准不确定度。

（3）测量的标准不确定度分量：

1）测量 C^{*}的标准不确定度分量：该分量由两部分构成，一是水样萃取、吸附等前处理过程产生的不确定度[$u_1(C^{*})$]；二是有红外测油仪测定过程中产生的不确定度[$u_2(C^{*})$]。

①$u_1(C^{*})$的计算根据经验，样品在萃取和吸附等前处理过程产生的误差为±5%的测定值，按均匀分布计算，则 $u_1(C^{*})=0.05\ C^{*}/\sqrt{3}$，$u_1(C^{*})/C^{*}=0.05/\sqrt{3}=0.029$。

②$u_2(C^{*})$的计算 $u_2(C^{*})$可通过仪器测定的允许差求出，或根据标准方法的要求，仪器测量值的相对误差必须满足±10%，因此，$u_2(C^{*})=0.10\ C^{*}/\sqrt{3}$，$u_2(C^{*})/C^{*}=0.10/\sqrt{3}=0.058$。

则 $u(C^{*})/C^{*}=\sqrt{[u_1(C^{*})/C^{*}]^2+[u_2(C^{*})/C^{*}]^2}=\sqrt{0.029^2+0.058^2}=0.065$。

2）测量 V_0 的标准不确定度分量：测量 V_0 的标准不确定度分量主要有 3 个部分：一是容器体积的不确定度；二是充满液体至容器刻度的估读误差产生的不确定度；三是容器和溶液温度与校正温度不同引起的不确定度。

萃取液用 50 ml 容量瓶定容，50 ml 容量瓶的容积允差为±0.05 ml，按照均匀分布计算容器体积的不确定度 $u_1(V_0)=0.05/\sqrt{3}=0.029$ ml，$u_1(V_0)/V_0=0.000\ 58$；液体充满至容量瓶刻度的估读误差为 $0.005V_0$；按均匀分布计算其不确定度 $u_2(V_0)=(0.005\times50)/\sqrt{3}=0.144$ ml，$u_2(V_0)/V_0=0.002\ 9$；容器和溶液温度与校正温度不同引起的不确定度，假设差 2℃，对水的膨胀系数为 2.1×10^{-4}℃$^{-1}$，则 95%置信概率（k=1.96）时体积变化区间为$\pm50\times2\times2.1\times10^{-4}=\pm0.021$ml，$u_3(V_0)=0.021/1.96=0.011$ ml，$u_3(V_0)/V_0=0.000\ 22$。

将以上三项合成得出：$u(V_0)/V_0=(0.000\ 58^2+0.002\ 9^2+0.000\ 22^2)^{1/2}=0.003\ 0$。

3）测量 V 的标准不确定度分量：用 500 ml 容量瓶定容取样，测量 V 的标准不确定度分量构成是：第一，容量瓶体积的不确定度 $u_1(V)=0.25/\sqrt{3}=0.144$ ml（500 ml 容量瓶的容量允差为±0.25 ml），$u_1(V)/V=0.144/500=0.000\ 29$；第二，液体充满至容量瓶刻度的估读误差为 $0.005V$，按均匀分布计算其不确定度；$u_2(V)=(0.05\times500)/\sqrt{3}=1.443$ ml，$u_2(V)/V=1.443/500=0.002\ 9$；第三，容器和溶液温度与校正温度不同引起的不确定度 $u_3(V)=(500\times2\times2.1\times10^{-4})/196=0.107$ ml，$u_3(V)/V=0.000\ 21$。则 $u(V)/V=(0.000\ 29^2+0.002\ 9^2+0.000\ 21^2)^{1/2}=0.002\ 9$。

4）合成标准不确定度的计算：各测量的相对标准不确定度分量汇总列入表 14-12。

将各分量代入式（14-53），可得到：$u(C)/C=(0.065^2+0.003\ 0^2+0.002\ 9^2)^{1/2}=0.065$。

若水中石油类浓度 C=5.0mg/L，则合成标准不确定度 $u_C(C)=5.0\times0.065=0.3$ mg/L。

表 14-12　水中石油类测定中不确定度计算结果统计

相对标准不确定度分量	不确定度来源	相对标准不确定度
$u(C^*)/C^*$	石油类测量 C^*产生的不确定度	0.065
$u_1(C^*)/C^*$	样品前处理产生的不确定度	0.029
$u_2(C^*)/C^*$	仪器测定过程产生的不确定度	0.058
$u(V_0)/V_0$	萃取液定容产生的体积不确定度	0.003 0
$u_1(V_0)/V_0$	容量瓶体积的不确定度	0.000 58
$u_2(V_0)/V_0$	液体充满至容量瓶刻度的不确定度	0.002 9
$u_3(V_0)/V_0$	容器和溶液温度与校正温度不同引起的不确定度	0.000 22
$u(V)/V$	容量瓶取样产生的体积不确定度	0.002 9
$u_1(V)/V$	容量瓶体积的不确定度	0.000 29
$u_2(V)/V$	液体充满至容量瓶刻度的不确定度	0.002 9
$u_3(V)/V$	容器和溶液温度与校正温度不同引起的不确定度	0.000 21

（4）扩展不确定度：

在通常情况下包含因子 k=2，则扩展不确定度 $u=2\times u_C(C)=0.6$ mg/L。因此，测量结果为 $C=5.0\pm0.6$ mg/L。

水中挥发酚的测量不确定度评定

（1）方法及原理：

用 4-氨基安替比林萃取法测定水样中的挥发酚。校准曲线有 7 个浓度点，苯酚质量为 0.0 μg、0.5 μg、1.0 μg、3.0 μg、5.0 μg、10.0 μg 和 15.0μg，校准曲线回归方程：$y=0.041\ 1x+0.003$。

水样做平行测定，则：$C=15.337/250=0.062$mg/L。

（2）数学模式：

水中挥发酚浓度的计算公式如下：

$$C=\frac{m}{V} \tag{14-54}$$

式中：C——水样中挥发酚质量浓度，mg/L；

m——水样中挥发酚的质量，μg；

V——水样量，ml。

水中挥发酚的测量合成标准不确定度为：

$$\frac{u(C)}{C}=\sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2+\left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \tag{14-55}$$

式中：$u(C)$——质量 m 和体积 V 的合成标准测量不确定度，mg/L；

$u(m)$——质量 m 的标准测量不确定度，μg；

$u(V)$——体积 V 的标准测量不确定度，ml。

（3）标准测量不确定度评定：

1）质量 m 的标准测量不确定度分量：该分量由三部分构成：一是由溶液的质量吸光值拟合的直线求得 m 时所产生的测量不确定度，$u_1(m)$；二是由苯酚标准溶液配制成不同浓度的标准溶液系列所产生的测量不确定度，$u_2(m)$；三是水样在预蒸馏、萃取等前处理过程中产生的测量不确定度，$u_3(m)$。

①$u_1(m)$的计算：

$$u_1=\frac{S_R}{b}\sqrt{\frac{1}{P}+\frac{1}{n}+\frac{\left(m-\bar{x}\right)^2}{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i-\bar{x}\right)^2}} \tag{14-56}$$

式中：m——对试样进行多次测量挥发酚的质量平均值，15.337μg；

b——校准曲线的斜率，0.041 1；

P——对试样的测量次数，2；

n——校准曲线浓度点数，7。

$\bar{x}$=4.929

$\sum_{i=1}^{n}\left(x_i-\bar{x}\right)^2$=190.214

$$S_R=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left[y-(a+bx_i)\right]^2}{n-2}}=0.008\ 219$$

将上述各值代入（14-56）式得：

$u_1(m)$=0.16μg，

$u_1(m)/m$=0.16/15.337=0.011

②$u_2(m)$的计算：绘制校准曲线的标准溶液系列，其挥发酚的质量可用下式表示：

$$x_i=C_0\times V_{标} \tag{14-57}$$

式中：C_0——苯酚标准使用液的质量浓度，1.0 μg/ml；

$V_{标}$——绘制校准曲线标准系列，加入苯酚标准使用液的体积，ml；

x_i——校准曲线标准系列中某一浓度点对应的苯酚质量，μg。

1.0 μg/ml 苯酚标准使用液用 500 μg/ml 苯酚标准贮备液（标准物质研究所），先按 1∶50，再按 1∶10 分两步稀释而得。

1∶50 稀释是用 5 ml 无分度吸管和 250 ml 容量瓶来完成；1∶10 稀释是用 10 ml 无分度吸管和 100ml 容量瓶来完成。稀释比为：

$$f_1 = V_{250}/V_5 = 50 \quad (14\text{-}58)$$

$$f_2 = V_{100}/V_{10} = 10 \quad (14\text{-}59)$$

由式（14-58）、式（14-59）可得：

$$C_0 = C_{贮} \times (V_5/V_{250}) \times (V_{10}/V_{100}) \quad (14\text{-}60)$$

式中：$C_{贮}$——苯酚标准贮备液质量浓度，500 μg/ml。

将式（14-60）代入式（14-57）得：

$$x_i = C_{贮} \times V_{标} \times (V_5/V_{250}) \times (V_{10}/V_{100}) \quad (14\text{-}61)$$

则质量 x_i 的相对标准不确定度为：

$$\frac{u_2(x_i)}{x_i} = \sqrt{\left[\frac{u(C_{贮})}{C_{贮}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{标})}{V_{标}}\right]^2 + \left[\frac{u(V)}{V}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{10})}{V_{10}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{100})}{V_{100}}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{250})}{V_{250}}\right]^2} \quad (14\text{-}62)$$

式中：$u(C_{贮})$——苯酚标准贮备液质量浓度的标准不确定度，μg/ml；

$u(V_{标})$——标准曲线系列中，对应标准点 $V_{标}$的标准不确定度，ml；

V_5、V_{10}、V_{100}、V_{250}——分别为 5 ml、10 ml、100 ml 和 250 ml 玻璃容器的体积，ml；

$u(V_5)$、$u(V_{10})$、$u(V_{100})$、$u(V_{250})$——分别为 5 ml、10 ml、100 ml 和 250 ml 玻璃容器的体积测量产生的标准不确定度，ml。

a. 苯酚标准贮备液质量浓度的标准不确定度：

苯酚标准贮备液是购得的标准物质，参照有证标准物质不确定度量值，按标准值的 4%给定苯酚标准贮备液质量浓度的测量不确定度，并按正态分布（k=2）折算成标准不确定度分量为：

$$u(C_{贮}) = 500 \times 0.04/2 = 10 \mu g/ml$$

$$u(C_{贮})/C_{贮} = 0.020$$

b. 配制标准溶液系列的标准不确定度：

以 5.0 ml 标准溶液为例，$V_{标}$=5.0 ml，用 5 ml 无分度吸管量取，其不确定度主要包括 3 个部分：一是吸管体积的不确定度，以制造商给定容器容量允差为±0.015 ml，按均匀分布换成标准偏差为 $0.015/\sqrt{3}$=0.008 7 ml；二是液体至吸管刻度的估读误差，为 0.005 $V_{标}$，转化成标准偏差，按均匀分布计算 0.005 $V_{标}/\sqrt{3}$=0.014 ml；三是吸管和溶液的温度与校正时温度的不同引起的体积不确定度，假设差为 2℃，水体体积膨胀系数为 2.1×10^{-4}/℃，则 95%置信概率（k=1.96）时体积变化的区间为$\pm5\times2\times2.1\times10^{-4}$=0.002 1 ml，换成标准偏差为 0.002 1/1.96=0.001 1 ml。

以上三项合成得：

$$u(V_{标}) = (0.008\,7^2 + 0.014\,2^2 + 0.001\,1^2)^{1/2} = 0.017 \text{ ml}$$

$$u(V_{标})/V_{标} = 0.017/5 = 0.003\,4$$

c. 5 ml、10 ml 无分度吸管，100 ml、250 ml 容量瓶取样的标准不确定度：

同理，5 ml 无分度吸管取样的标准不确定度：

$$u(V_5) = 0.017 \text{ ml}, \quad u(V_5)/V_5 = 0.017/5 = 0.003\,4$$

10 ml 无分度吸管取样的标准不确定度：

$$u(V_{10}) = 0.031 \text{ ml}, \quad u(V_{10})/V_{10} = 0.031/10 = 0.003\,1$$

100 ml 容量瓶取样的标准不确定度：

$$u(V_{100})=0.30\ \text{ml},\ u(V_{100})/V_{100}=0.30/100=0.003\ 0$$

250 ml 容量瓶取样的标准不确定度：

$$u(V_{250})=0.73\ \text{ml},\ u(V_{250})/V_{250}=0.73/250=0.002\ 9$$

将以上 6 项标准不确定度分量代入式（14-62），得：

$u_2(x_i)/x_i=$（0.020 2+0.003 42+0.003 42+0.003 12+0.003 02+0.002 92）1/2=0.021。

当取 $V_{标}$=5.0 ml，对应 x_i=5 μg，则：

$$u_2(x_i)=0.021\times5.0=0.11\mu g,\ u_2(m)/m=u_2(x_i)/x_i=0.021$$

③$u_3(m)$的计算根据经验，样品在前处理中产生的不确定度以测定值 3%估计，并按均匀分布($k=\sqrt{3}$)，则：

$$u_3(m)=15.337\times0.03/\sqrt{3}=0.27\ \mu g$$

$$u_3(m)/m=0.27/15.337=0.018$$

将 $u_1(m)/m$、$u_2(m)/m$ 和 $u_3(m)/m$ 合成得：

$$\frac{u(m)}{m}=\sqrt{\left[\frac{u_1(m)}{m}\right]^2+\left[\frac{u_2(m)}{m}\right]^2+\left[\frac{u_3(m)}{m}\right]^2}=\sqrt{0.011^2+0.021^2+0.018^2}=0.030$$

$$u(m)=0.030\times15.337=0.460\ \mu g$$

2）V 的标准测量不确定度分量：V 的标准测量不确定度分量主要有三部分构成：一是容器体积的不确定度，二是充满液体至容器刻度的估读误差，三是容器和溶液温度与校正温度不同引起的不确定度。

用 250ml 容量瓶量取样品分析，用上面同样的方法计算，则 250ml 容量瓶取样的标准不确定度分量：

$$u(V)=0.73\ \text{ml}$$

$$u(V)/V=0.73/250=0.002\ 9$$

3）相对标准不确定度分量：相对标准不确定度分量见表 14-13。

表 14-13　相对标准不确定度

相对标准不确定度分量 $u(x_i)/x_i$	不确定度来源	相对标准不确定度量值
$u(m)/m$	挥发酚质量 m 测量产生的不确定度	0.030
$u(V)/V$	容量瓶取样测量产生的体积不确定度	0.003 0

4）相对合成标准不确定度 $u_C(C)/C$：

$$\frac{u_c(C)}{C}=\sqrt{\left[\frac{u(m)}{m}\right]^2+\left[\frac{u(V)}{V}\right]^2}=\sqrt{0.030^2+0.0030^2}=0.030$$

$$u_C(C)=0.062\times0.030=0.002\ \text{mg/L}$$

（4）扩展不确定度分析：

取包含因子 k=2（置信概率近似 95%），则：

$$u=0.002\times2=0.004\ \text{mg/L}$$

水样中挥发酚的测量结果为 0.062 mg/L，测量扩展不确定度为 0.004 mg/L（k=2）。

原子吸收光谱法测定水中铅的不确定度分析

（1）方法原理：

样品经添加基体改进剂后，注入石墨炉原子化器，所含的金属离子在石墨炉内经原子化高温蒸发解离为原子蒸气，待测元素的基态原子吸收来自同种元素空心阴极灯发出的共振线，其吸收强度在一定范围内与金属浓度成正比。

通过较准曲线拟合，测得添加基体改进剂后试样中 Pb 的质量浓度，得到平均数据。见表 14-14。

表 14-14　Pb 质量浓度测定结果

次序	吸光度（A）	添加基体改进剂后 Pb 的质量浓度/（μg/L）
1	0.048	17.5
2	0.048	17.6
均值	0.048	17.6

注：原试样中 Pb 的质量浓度为 17.6×（10+1+0.1）/10=19.5 μg/L。

（2）建立数学模式：

①Pb 浓度计算公式如下：

$$C=\frac{C_0\times V_1}{V} \tag{14-63}$$

式中：C——水样中 Pb 的质量浓度，μg/L；

C_0——从工作曲线上查得试样中 Pb 的质量浓度，μg/L；

V——原水样体积，ml；

V_1——测定样品的体积（添加基体改进剂后样品的体积），ml。

②相对标准不确定度计算为：

$$\frac{u(C)}{C}=\sqrt{\left[\frac{u_1(C_0)}{C_0}\right]^2+\left[\frac{u_2(V_1)}{V_1}\right]^2+\left[\frac{u_3(V)}{V}\right]^2} \tag{14-64}$$

式中：$u(C)$ ——C 的标准测量不确定度；

$u(C_0)$ ——C_0 的标准量不确定度；

$u(V_1)$ ——V_1 的标准测量不确定度；

$u(V)$ ——V 的标准测量不确定度。

（3）标准不确定度评定：

1）测量水样中 Pb 的质量浓度 C_0 的标准不确定度分量：测量 C_0 的标准不确定度分量由三部分组成：其一是由标准溶液的质量浓度-吸光度拟合的直线求得 C_0 时所产生的不确定度，计为 $u_1(C_0)$；其二是由 Pb 的标准贮备液配制成 3 种浓度的标准溶液时所产生的测量不确定度，计为 $u_2(C_0)$；其三是由平行试验数据重合性引起的测量不确定度，计为 $u_3(C_0)$。

①标准曲线拟合的不确定度 $u_1(C_0)$的计算：

表 14-15　各浓度下吸光度(A)的测量值

浓度/(μg/L)	吸光度	
	1	2
0.0	0.000	0.000
10.0	0.028	0.030
20.0	0.050	0.053
40.0	0.107	0.110

由表 14-15 数据进行线性拟合得如下直线方程：

$$A=kC+B$$

记 k=0.002 68　　B=0.000 5。

对样品进行两次原子吸收测量，由吸光度通过直线方程求得 C_0=(17.5+17.6)/2=17.6 μg/L，则 $u_1(C_0)$计算公式表示为：

$$u_1(C_0)=\frac{S_R}{K}\sqrt{\frac{1}{P}+\frac{1}{n}+\frac{\left(C_0-\overline{C}_1\right)^2}{\sum_{i=1}^{n}\left(C_i-\overline{C}_1\right)^2}} \tag{14-65}$$

式中：$S_R=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left[A_i-\left(B+KC_i\right)\right]^2}{n-2}}=0.002\,3$；

P=2（对 C_0 进行两次测量）；

n=8（对每个浓度进行 2 次测量，共 2×4=8 次）。

$$\overline{C}_1=\frac{\sum_{i=1}^{8}C_i}{8}=17.5$$

$$\sum_{i=1}^{8}\left(C_i-\overline{C}_1\right)^2=875$$

将上述各值代入式（14-65）得出：

$$u_1(C_0)=0.678\ \mu g/L，u_1(C_0)/C_0=0.678/17.65=0.038$$

②标准溶液配制引起的标准不确定度 $u_2(C_0)$的计算：以 20 μg/L 标准溶液为例，将贮备液 1 000 μg/ml 按 1∶50，再 1∶50，再 1∶20 分 3 步稀释得到 20 μg/L 标准溶液，用公式表示为：

$$C_{0i}=C_{贮}/（f_1×f_2×f_3） \tag{14-66}$$

式中：$C_{贮}$——Pb 标准贮备液的准确浓度，μg/ml；

f_i——稀释因子，f_1、f_2 代表 Pb 贮备液稀释至中间液的稀释倍数，f_3 代表中间液稀释成标准使用液的稀释倍数。

$$f_i=\frac{V_i}{V_f} \tag{14-67}$$

式中：V_i——代表稀释后的体积；

V_f——代表稀释前的体积。

这里 1∶50 稀释是采用 10 ml 无分度吸管和 500 ml 容量瓶完成，1∶20 稀释是采用 10 ml 无分度吸管和 200 ml 容量瓶完成。

$$f_1=V_{500}/V_{10}=50 \quad (14\text{-}68)$$

$$f_2=V_{500}/V_{10}=50 \quad (14\text{-}69)$$

$$f_3=V_{200}/V_{10}=20 \quad (14\text{-}70)$$

将式（14-68）、（14-69）、（14-70）代入式（14-66）得到：

$$C_{0i}=C_{贮}\times(V_{10}/V_{500})\times(V_{10}/V_{500})\times(V_{10}/V_{500})$$

则相对标准不确定度计算为：

$$\frac{u_2(C_{0i})}{C_{0i}}=\sqrt{\left[\frac{u(C_{贮})}{C_{贮}}\right]^2+\left[\frac{u(V_{10})}{V_{10}}\right]^2+\left[\frac{u(V_{500})}{V_{500}}\right]^2+\left[\frac{u(V_{10})}{V_{10}}\right]^2+\left[\frac{u(V_{500})}{V_{500}}\right]^2+\left[\frac{u(V_{10})}{V_{10}}\right]^2+\left[\frac{u(V_{200})}{V_{200}}\right]^2} \quad (14\text{-}71)$$

式中：$C_{贮}$——为 Pb 贮备液的浓度（1 000 μg/ml）；

$u(C_{贮})$——为 Pb 贮备液的标准不确定度；

V_{10}，V_{200}，V_{500}——分别为 10 ml、200 ml、500 ml 容器的体积，ml；

$u(V_{10})$，$u(V_{200})$，$u(V_{500})$——分别为 10 ml、200 ml、500 ml 的容器的体积测量产生的标准不确定度。

a. Pb 贮备液的不确定度：

Pb 贮备液为 1 000 μg/ml 标准物质，按标准值的 0.5%给定标准不确定度，则：

$$u(C_{贮})=1\,000\times0.5\%=5\ \mu g/ml$$

则：

$$u(C_{贮})/C_{贮}=0.005$$

b. 10 ml 无分度吸管标准不确定度 $u(V_{10})$的分析：

使用 10 ml 无分度吸管量取溶液，其不确定度主要包括 3 个部分：第一，吸管体积的不确定度，经计量检测中心检定，容量误差为 0.01 ml，按均匀分布换算成标准偏差为 $0.01/\sqrt{3}=0.005\ 8$ ml；第二，充满液体至吸管刻度的估读误差，估计为±0.005，转化成标准偏差，按均匀分布计算为 $0.005V_{10}/\sqrt{3}=0.029$ ml；第三，吸管和溶液的温度与校正时的温度不同引起的体积不确定度，假设差为 2℃，对水体积膨胀系数为 2.1×10^{-4}/℃，则 95%置信概率（k=1.96）时体积变化的区间为$\pm10\times2\times2.1\times10^{-4}=\pm0.004\ 2$ ml，转换成标准偏差为 0.004 2/1.96=0.002 1 ml。

以上 3 项合成得出：

$$u(V_{10})=[0.005\ 8^2+0.029^2+0.002\ 1^2]^{1/2}=0.029\ \text{ml}$$

$$u(V_{10})/V_{10}=0.029/10=0.002\ 9$$

c. 200 ml 容量瓶的标准不确定度 $u(V_{200})$的分析：

同理，200 ml 容量瓶的标准不确定度来源为：第一，容量瓶体积的不确定度经计量检测中心检定容量误差为 0.15 ml，按照均匀分布换算成标准偏差为 $0.15/\sqrt{3}=0.087$ ml；第二，充满液体至吸管刻度的估读误差，按照均匀分布换算成标准偏差为 $0.005V_{200}/\sqrt{3}=0.588$ ml；第三，吸管和溶液的温度与校正的温度不同引起的体积不确定

度，假设差为 2℃，对水体积膨胀系数为 2.1×10^{-4}/℃，则 95%置信概率（k=1.96）时体积变化的区间为$\pm200\times2\times2.1\times10^{-4}=\pm0.084$ ml，转换成标准偏差为 0.084/1.96=0.043 ml。

以上 3 项合成得出：

$$u(V_{200})=[0.087^2+0.588^2+0.043^2]^{1/2}=0.596\ \text{ml}$$

$$u(V_{200})/V_{200}=0.596/200=0.003\ 0$$

d. 500 ml 容量瓶的标准不确定度 $u(V_{500})$的分析：

同理，可得出：

$$u(V_{500})/V_{500}=0.003\ 0$$

将以上几项不确定度分量代入式（14-71），得到：

$$\frac{u_2(C_{0i})}{C_{0i}}=\sqrt{0.005^2+0.002\ 9^2+0.003\ 0^2+0.002\ 9^2+0.003\ 0^2+0.002\ 9^2+0.003\ 0^2}=0.008\ 8$$

见表 14-16。

表 14-16　不确定度分析结果

项目	描述	测量值	标准不确定度	相对标准不确定度
$C_{贮}$	贮备液浓度	1 000 μg/ml	5 μg/ml	0.005 0
V_{10}	容器体积	10 ml	0.029 ml	0.002 9
V_{200}	容器体积	200 ml	0.596 ml	0.003 0
V_{500}	容器体积	500 ml	1.47 ml	0.003 0

注：标准溶液配制引起的相对标准不确定度为 0.008 8。

③平行试验不重复性引起的标准不确定度 $u_3(C_0)$的计算：

两次平行试验中，要求试样中 Pb 的质量浓度之差不大于 0.3 μg。测量结果用两次平行试验测量值的平均值，相当于有允差为±0.15 μg，由两次平行试验不重复性引起的标准不确定度：

$$u_3(C_0)=0.15/\sqrt{3}=0.087\mu\text{g}$$

$$u_3(C_0)/C_0=0.087/17.65=0.005$$

④测量水样中 Pb 的质量浓度的合成标准不确定度 $u(C_0)$的计算：

$$\frac{u(C_0)}{C_0}=\sqrt{\left[\frac{u_1(C_0)}{C_0}\right]^2+\left[\frac{u_2(C_{0i})}{C_{0i}}\right]^2+\left[\frac{u_3(C_0)}{C_0}\right]^2}=\sqrt{0.038^2+0.008\ 8^2+0.005^2}=0.039$$

2）原水样体积 V 的标准不确定度分量：

原水样体积 V 为吸取 10 ml 水样，用 10 ml 无分度吸管量取，由上述可知：

$$u(V)/V=0.002\ 9$$

3）测定样品的体积 V_1 的标准不确定度分量：

测定样品的体积 V_1 为在水样中加入磷酸二氢铵溶液 1.0 ml、硝酸镁溶液 0.1 ml，用 1 ml 分度吸管吸取，1 ml 分度吸管的标准不确定度来源为：第一，吸管体积的不确定度，经计量检测中心检定容量误差为 0.007 ml，按均匀分布换算成标准偏差为 $0.007/\sqrt{3}=0.004$ ml；第二，充满液体至吸管刻度的估读误差，按照均匀分布换算成标准偏差 $0.005V_1/\sqrt{3}=0.003$；

吸管和溶液的温度与校正时温度不同引起的体积不确定度可忽略不计。

则：

$$u(V_1)=(0.004^2+0.003^2)^{1/2}=0.005\ \text{ml}$$

$$u(V_1)/V_1=0.005/1=0.005$$

4）相对标准不确定度分量：见表 14-17。

表 14-17 相对标准不确定度含量

相对标准不确定度分量 $u(x_i)/x_i$	不确定度来源	相对标准不确定度量值
$u(C_0)/C_0$	Pb 的质量浓度 C_0 测量产生的不确定度	0.039 0
$u_1(C_0)/C_0$	校准曲线拟合的不确定度	0.038 0
$u_2(C_0)/C_{0i}$	配制标准溶液系列时产生的不确定度	0.007 8
$u_3(C_0)/C_0$	平行试验不重复性产生的不确定度	0.005 0
$u(V)/V$	取原水样产生的体积不确定度	0.002 9
$u(V_1)/V_1$	原水样添加基体改进剂产生的体积不确定度	0.005 0

5）相对合成标准不确定度：

$$\frac{u(C)}{C}=\sqrt{\left[\frac{u(C_0)}{C_0}\right]^2+\left[\frac{u(V_1)}{V_1}\right]^2+\left[\frac{u(V)}{V}\right]^2}=\sqrt{0.039^2+0.002\,9^2+0.005^2}=0.039$$

则：$u(C)=19.5\times0.039=0.76\ \mu\text{g/L}$

（4）扩展不确定度分析：

取包含因子 $k=2$，则：

$$u=0.76\times2=1.5\ \mu\text{g/L}$$

测量结果：19.5μg/L；测量扩展不确定度：1.6 μg/L（$k=2$）。

ICP-AES 检测水中铜的结果不确定度评定

（1）方法及原理：

测量方法：IRIS/AP 全谱直读光谱仪使用指南。

环境条件：温度 18～22℃，相对湿度≤85%。

测量标准：水中铜成分分析标准物质 GBW(E)080281，1.000 g/L，相对不确定度优于 0.3%，包含因子 $k=\sqrt{3}$，电感耦合等离子光谱仪。

被测对象：含铜 1.00～6.00 μg/ml 的水溶液。

测量过程：通过对空白溶液及一系列已知浓度的标准物质的测定，根据测得的一系列响应值，仪器自动建立线性方程。仪器对未知溶液直接测定，并利用该线性方程读出其浓度值。

评定结果的使用：在符合上述条件下的测量结果，一般可直接使用本不确定度的评定结果。

（2）数学模型：

数学模型为：

$$Y=X \tag{14-72}$$

式中：X——电感耦合等离子光谱的浓度读出值；

Y——被测溶液的浓度测定结果。

（3）输入量的标准不确定度的评定：

1）由于校准曲线非线性引起的输入量 X 的标准不确定度分项 $u(x_1)$。

以测 Cu（谱线 324.754 nm）为例，用空白溶液调零，分别对 5 种 Cu 标准溶液进行了 6 次重复测定，其测量数据如表 14-18 所示。

表 14-18　标准溶液浓度与测定信号强度

X_i/（μg/ml）	空白溶液	1.00	2.00	3.00	4.00	6.00
Y_i（I）	0.404 7	44.69	89.37	132.0	175.2	261.7
	0.306 2	44.48	88.65	131.8	175.7	260.5
	0.300 7	44.51	89.13	131.1	174.0	260.8
	0.169 5	44.34	88.81	131.3	174.8	259.3
	0.306 2	44.26	88.05	131.8	173.9	259.8
	0.267 9	44.40	88.08	131.3	175.0	260.4
Y（I）	0.292 5	44.45	88.68	131.5	174.8	260.4

根据测量数据用线性回归法求出校准曲线，其回归方程为：y=0.300 7+43.646 4x，相关系数 r=0.999 97。

对于拟合的校准曲线非线性引起的不确定度，如表 14-19 所示。

表 14-19　校准曲线非线性引起的误差限　　单位：μg/ml

标准溶液浓度	仪器读出浓度	标准溶液浓度和仪器读出浓度差值	相对误差（%）	误差限（%）
1.00	1.011 4	−0.011 4	1.14	
2.00	2.024 9	−0.024 9	1.245	
3.00	3.007 0	−0.007 0	0.233	1.245
4.00	3.997 3	0.002 7	0.068	
6.00	5.959 4	0.040 6	0.677	

在重复性条件下进行 8 组测量，每组测量时，重新对校准曲线进行标准化，每次计算的误差限如表 14-20 所示。

表 14-20　各组所测得的误差限　　单位：%

组　别	误差限	组　别	误差限
1 组	1.24	5 组	1.25
2 组	1.21	6 组	1.26
3 组	1.30	7 组	1.24
4 组	1.22	8 组	1.20

根据表 14-20 可得不确定度区间的半宽度 a 为 1.30%，可认为其值服从均匀分布，取包含因子 $k=\sqrt{3}$，则该校准曲线非线性引起的标准不确定度分项：

$$u_{rel}(x_1)=\frac{a}{k}=\frac{1.30\%}{\sqrt{3}}=0.75\%$$

其自由度为：

$$v_1=\frac{1}{2}\left[\frac{\Delta u_{rel}(x)}{u_{rel}(x)}\right]^{-2}$$

估计 $\frac{1}{2}\left[\frac{\Delta u_{rel}(x)}{u_{rel}(x)}\right]$ 为 0.1，则 $v_1=50$。

2）测定未知溶液浓度时不重复性引起输入量 X 的标准不确定度分项 $u(x_2)$：

对一未知溶液做 10 次重复测定，测定结果如表 14-21 所示。

表 14-21　一未知溶液重复测定 10 次结果　　单位：μg/ml

序　号	测定结果	序　号	测定结果
1	2.438	6	2.444
2	2.433	7	2.437
3	2.437	8	2.442
4	2.410	9	2.438
5	2.441	10	2.421

则实验标准差 s 通常可采用贝塞尔法计算：

$$s=\frac{1}{\bar{x}}\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n-1}}=0.44\%$$

其自由度：

$$v=n-1=9$$

为提高其可靠性，我们对铜含量在 1.00～6.00 μg/ml 范围内的不同水溶液，重复性条件下又多次进行规范化测量，测量每次的实验标准差 s_i 和自由度 v_i 如表 14-22 所示。

表 14-22　各组测量所得的实验标准差和自由度

组　别	标准差（%）	自由度	组　别	标准差（%）	自由度
1	s_1=0.44	v_1=9	5	s_5=0.35	v_5=9
2	s_2=0.63	v_2=9	6	s_6=0.31	v_6=9
3	s_3=0.15	v_3=9	7	s_7=0.52	v_7=9
4	s_4=0.23	v_4=9	8	s_8=0.38	v_8=9

用表 14-22 中的 8 组的实验标准差和自由度，分别对不同的未知溶液进行了 10 次独立的测量，该未知溶液的合并样本标准差 s_p 可按下式计算：

$$s_p=\sqrt{\frac{1}{m}\sum_{i=1}^{m}s_j^2}=0.40\%$$

合并样本标准差的自由度 v 可按下式计算：

$$v=\sum_{j=1}^{m}v_j=72$$

在实际测量过程中，由于在重复性条件下对输入量 X 连续 3 次测量，是以算术平均值作为测量结果，故测定该未知溶液浓度时不重复性引起输入量 X 的标准不确定度分项 $u_{rel}(x_2)$为：

$$u_{rel}(x_2)=\frac{s_p}{\sqrt{3}}=0.23\%$$

自由度：

$$v_2=72$$

3）标准溶液的浓度定值的不确定度引起输入量 X 标准不确定度分项 $u(x_3)$：

所使用的标准溶液为国家二级标准物质，标样的定值证书给出的不确定度区间的半宽度为 0.3%，由于浓度定值的不确定度分布服从正态分布，置信水平 p=95%，k 取 1.96，则标准物质的标准不确定度为 0.153%；此外由于逐级稀释时稀释体积引起的不确定度，我们使用的容量瓶为 100 ml A 级，其最大误差限为 0.1%，其值服从均匀分布，故其标准不确定度为 0.058%；标准溶液体积的不确定度主要由微量移液器引起的，我们使用的微量移液器是 GILSONP 200 型，其最大误差限为 0.15%，其值服从均匀分布，其操作不重复性引起的不确定度为 0.15%，故其微量移液器的标准不确定度为 0.173%。在考虑了上述三方面的因素，并且三方面的因素彼此独立不相关，我们可得工作标准溶液浓度定值的（相对）标准不确定度 $u_{rel}(x_3)$为：

$$u_{rel}(x_3)=\sqrt{(0.153\%)^2+(0.058\%)^2+(0.173\%)^2}=0.24\%$$

$$估计\left[\frac{\Delta u_{rel}(x_3)}{u_{rel}(x_3)}\right]为\ 0.20$$

则自由度为：

$$v_3=12.5$$

4）输入量 X 的标准不确定度的合成：

由于各分项的不确定度来源彼此独立不相关，故输入量 X 的标准不确定度为：

$$u_{rel}(x)=\sqrt{u_{rel}(x_1)^2+u_{rel}(x_2)^2+u_{rel}(x_3)^2}=0.82\%$$

输入量 X 的自由度 v_X 为：

$$\nu_x=\frac{u_{rel}(x_1)^4}{\frac{u_{rel}(x_1)^4}{\nu_1}+\frac{u_{rel}(x_2)^4}{\nu_2}+\frac{u_{rel}(x_3)^4}{\nu_3}}=\frac{(0.82\%)^4}{\frac{(0.75\%)^4}{50}+\frac{(0.23\%)^4}{72}+\frac{(0.245\%)^4}{125}}\approx 68$$

取 ν_X=50。

5）合成标准不确定度的评定：见表 14-23。

表 14-23　标准不确定度汇总表

标准不确定度 $u_{rel}(x_1)$	不确定度来源	$u_{rel}(x_i)$(%)	指数 p_i	$\mid p_i \mid u(x)$(%)	ν_i
X 的标准不确定度 $u_{rel}(x)$		0.82	1	0.82	50
$u_{rel}(x_1)$	校准曲线的非线性	0.75			50
$u_{rel}(x_2)$	未知溶液测量的不重复性	0.23			72
$u_{rel}(x_3)$	标准溶液定值的不确定度	0.24			125

根据数学模型可知，该合成标准不确定度等于输入量 X 的标准不确定度，即：

$$u_{Crel}=|p_i|u_{rel}(x)=0.82\%$$

合成标准不确定度的有效自由度等于输入量 X 的自由度，即：

$$\nu_{eff}=\nu_X=50$$

（4）扩展不确定度的评定：

取置信概率 p=95%，按有效自由度 ν_{eff}=50，查 t 分布表得 t 值为：

$$t_p=t_{95}(50)=2.01$$

扩展不确定度 u_{95} 为：

$$u_{95rel}=t_{95}(50)\cdot u_{Crel}=2.01\times0.82\%=1.65\%$$

（5）测量不确定度的报告与表示：

电感耦合等离子体发射光谱对铜溶液浓度测量结果的扩展不确定度为：

$$u_{95rel}=1.65\% \qquad \nu_{eff}=50$$

ICP-AES 法测定土壤中重金属的不确定度评定

（1）测定方法及原理：

将采集的土壤样品（一般不少于 500 g）混匀后用四分法缩分至约 100 g。把缩分后的样品自然风干或冷冻干燥，除去样品中的石子和动植物残体等异物，用玻璃棒研压，通过 2 mm 尼龙筛，混匀。用研磨器研磨至全部通过 150 μm 尼龙筛，混匀后取 0.2～0.5 g，采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸全分解方法消解后定容于 100 ml 容量瓶中，制得土壤样品溶液。取土壤样品溶液，用 ICP-AES 法测定，以外标法定量。

（2）数学模型：

测定土壤样品中铜含量的数学模型为：

$$W=\frac{c_0\times V\times d}{m} \tag{14-73}$$

式中：W———土壤样品中铜的含量，mg/kg；

c_0———样品溶液中铜元素的浓度，mg/L；

V———样品溶液的定容体积，ml；

d———稀释因子；

m———土壤取样量，g。

①实验数据：取样量 m=0.300 2 g，样品溶液的定容体积 V=100 ml，消解后的样品直接定容而未经稀释，故 d=1，仪器直接输出样品溶液中铜的浓度 c_0，c_0 的平均值为 4.80 mg/L，将以上数据代入式（14-72）得土壤样品中铜的含量为 1.60×10^3 mg/kg。

②测量不确定度来源：产生不确定度的因素通常包括检测仪器、实验环境、标准物质、人员操作和分析方法，其中分析方法带来的不确定性较复杂，而且有一定的随机性，实践证明分析方法所引起的不确定度可通过加标回收测定。在此仅分析称样量、标准曲线、移液管和容量瓶引入的不确定度。

（3）不确定度分量的评定：

1）样品质量 m 的不确定度 $u(m)$：

①天平称量的不确定度 $u_1(m)$：根据仪器检定证书，天平称量的扩展不确定度为 0.000 3 g，按均匀分布进行 B 类评定，k=2，则 $u_1(m)=0.000\,3/2=1.5\times10^{-4}$ g。

②天平称量重复性引入的不确定度 $u_2(m)$：

按 A 类评定，应用极差法计算天平称量重复性引入的不确定度 $u_2(m)$：

$$u_2(m)=\frac{R}{\sqrt{n}\times k} \tag{14-74}$$

用天平称量砝码 9 次，得极差 R=0.000 3，称量数据呈正态分布，k=2.97，代入上式，得 $u_2(m)=3.4\times10^{-5}$ g。将 $u_1(m)$、$u_2(m)$两个分量合成，得：

$$u(m)=\sqrt{u_1^{\,2}(m)+u_2^{\,2}(m)}=1.5\times10^{-4}\text{ g}$$

2）校准曲线的非线性引起输出值的不确定度 $u(C_0)$：

采用国家标准物质研究中心提供的 500 mg/L 铜标准溶液，以 0.01 g/ml HNO_3 溶液为介质分别配制成 1.00、2.00、5.00、10.00 mg/L 系列溶液，选择测定谱线为铜 324.752 nm，以空白溶液调零，用等离子体发射光谱仪分别对上述铜标准溶液重复测定 3 次，测定结果见表 14-24。

表 14-24　铜标准溶液的浓度与原子发射光谱强度

溶液浓度/（mg/L）	原子发射光谱强度			光谱强度的平均值
0	5 963	6 072	5 911	5 982
1.00	74 562	72 903	74 220	73 895
2.00	141 509	144 285	142 606	142 800
5.00	351 250	346 501	345 111	347 620
10.00	704 551	699 903	712 064	705 506

利用表 14-24 中的测定数据用线性回归法拟合校准曲线，得回归方程为 $Y=69\,935X+3\,494.5$，回归系数 r=0.999 930，c_0 的标准不确定度 $u(c_0)$由下式求得：

$$u(c_0)=\frac{s}{a}\sqrt{\frac{1}{P}+\frac{1}{n}+\frac{\left(c_0-\bar{c}\right)^2}{\sum_{i=1}^{n}\left(c_i-\bar{c}\right)^2}} \tag{14-75}$$

回归直线的斜率 a=69 935，试验 10 次 P=10，共测定了 4 种不同浓度的溶液，每种溶液测定 3 次，则 n=3×4=12，$s=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left[A_i-\left(b+ac_i\right)\right]^2}{n-2}}=5\,027$。

将以上各值代入式（14-75）得 $u(c_0)$=0.030 9 mg/L。

3）定容体积的不确定度 $u(V)$：

①容量瓶的容量误差引起的不确定度 $u_1(V)$：

根据 JJG 196—90 中的规定，A 级 100 ml 容量瓶的容量允许误差为±0.10 ml，按均匀分布进行 B 类评定，$k=\sqrt{3}$，则容量瓶的允许误差引起的不确定度 $u_1(V)=0.10/\sqrt{3}=0.058$ ml。

②容量瓶定容体积的不确定度 $u_2(V)$：

连续 10 次向 100 ml 容量瓶中重复加入纯水定容至刻度，测定加入的纯水的质量，并换算成水的体积，按正态分布进行 A 类评定，根据贝塞尔法，容量瓶定容体积的不确定度用 10 次测量的标准偏差表示，试验测得 $s=8.6\times10^{-3}$ ml，则 $u_2(V)=s=8.6\times10^{-3}$ ml。

③温度变化引起定容体积的不确定度 $u_3(V)$：

20℃时水的膨胀系数为 2.1×10^{-4}/℃，设水温为 20±3℃，因此，温度变化引起的容量瓶的容量最大误差为 $2.1\times10^{-4}\times3\times100=6.3\times10^{-2}$ ml，按均匀分布进行 B 类评定，$k=\sqrt{3}$，则标准不确定度为 $u_3(V)=6.3\times10^{-2}/\sqrt{3}=0.036$ ml。

将 $u_1(V)$、$u_2(V)$、$u_3(V)$合成，得：$u(V)=u(V)=\sqrt{u_1^2(V)+u_2^2(V)+u_3^2(V)}=6.9\times10^{-2}$ ml。

4）测量重复性引起的不确定度 u_r：

测定值的不确定性主要来源于仪器本身的精密度和稳定性。采用美国 PE 公司的 OPTIMA 系列等离子发射光谱仪对土壤样品进行 10 次重复测定，结果列于表 14-25。

表 14-25　重复性试验结果　　单位：mg/L

测定值	平均值	s
4.83　4.74　4.73　4.87　4.79 4.83　4.83　4.79　4.81　4.79	4.80	0.013 5

测定数据呈正态分布，按 A 类评定，根据贝塞尔法，$u_r=s$=0.013 5 mg/L。

5）合成不确定度 $u(W)$：

$u(W)$按式（14-75）合成：

$$u(W)=\sqrt{\left(\frac{\partial W}{\partial c_0}\right)^2\times u^2(c_0)+\left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)^2\times u^2(V)+\left(\frac{\partial W}{\partial m}\right)^2\times u^2(m)+\left(\frac{\partial W}{\partial c_0}\right)^2\times u_r^{\ 2}} \tag{14-76}$$

式（14-76）中的传播系数$\frac{\partial W}{\partial c_0}$、$\frac{\partial W}{\partial V}$、$\frac{\partial W}{\partial m}$可由式（14-73）导出，代入相关数据分别求得：

$$\frac{\partial W}{\partial c_0}=\frac{V\times d}{m}=333\ \text{ml/g}$$

$$\frac{\partial W}{\partial V}=\frac{c_0\times d}{m}=16.0\ \text{mg/(L}\cdot\text{g)}$$

$$\frac{\partial W}{\partial m}=\frac{c_0\times V\times d}{m^2}=5.33\ \text{mg/g}^2$$

把数据代入式（14-76），得 $u(W)$=11.3 mg/kg。

（4）扩展不确定度 u：

置信概率为 95%时，取 k=2，扩展不确定度 $u=k\cdot u(W)=2\times 11.3=22.6$ mg/kg。

（5）测定结果及表示：

土壤样品中铜的含量为 $1.60\times 10^3\pm 22.6$ mg/kg。

用离子色谱仪测定水中的氟的不确定度

（1）方法原理：

在常温常压下，用 Dionex 的 DX280 离子色谱仪测定水中的氟，分离方法用离子色谱柱，检测器用电导检测器。氟标准溶液为国家环境保护总局标准样品研究所配制。

采用最小二乘法对标准溶液浓度（x）和吸光度（y）进行线性回归，方程为：

$$y=a+bx \qquad (14\text{-}77)$$

式中：y——离子色谱峰高，μS；

a——截距；

b——斜率；

x——样品浓度，mg/L。

然后根据样品测定的峰高（y）反推样品浓度（x）。采用本方法测定时，被测量的不确定度就是 y 对 x 存在线性回归直线时，可以通过对回归方程 $y=a+bx$ 分析 y、a 和 b 3 个值的不确定度，从而求得被测量样品的不确定度。

配制浓度为：2.00、4.00、8.00、10.00、12.00、16.00、20.00 mg/L 的 7 个氟标准溶液，每个样品测量两次，得色谱峰高 y_i，结果如表 14-26 所示。

表 14-26　标准溶液测量结果

x_i/(mg/L)	y_i/μS	y_i/μS	平均值	x_i/(mg/L)	y_i/μS	y_i/μS	平均值
2.00	5.153	5.152	5.152 5	12.00	31.826	31.854	31.840 0
4.00	10.611	10.480	10.545 5	16.00	42.359	42.335	42.347 0
8.00	20.880	20.878	20.879 0	20.00	52.387	52.358	52.372 5
10.00	26.269	26.317	26.293 0				

①根据测量数据及线性回归法求出标准工作曲线：

$$a=-2.794\times 10^{-2} \quad b=2.634 \quad r=0.999\ 93$$

由求出的 r 值，可看出 y 与 x 成线性关系，其回归直线方程（标准工作曲线方程）为：

$y=-2.794\times10^{-2}+2.634x$。反推得到：$x=(y-a)/b$。

y、a 和 b 的传播系数分别为：

$$c(y)=\frac{\partial x}{\partial y}=\frac{1}{b} \qquad \text{I}$$

$$c(a)=\frac{\partial x}{\partial a}=-\frac{1}{b} \qquad \text{II}$$

$$c(b)=\frac{\partial x}{\partial b}=-\frac{\bar{y}-a}{b^2} \qquad \text{III}$$

②计算回归直线的标准偏差，即 y 残差的标准偏差 S（y），按贝塞尔公式求得，见方程（Ⅰ）；再按方程（Ⅱ）和（Ⅲ）分别估算 a 和 b 的标准差。表 14-27 列出了部分标准差数据计算的中间结果。

表 14-27　中间计算结果一览表

x_i	y_{ij}	$y_i=a+bx_i$	$y_{ij}-y_i$	x_i	y_{ij}	$y_i=a+bx_i$	$y_{ij}-y_i$
2.00	5.153 5.152	5.239 4	−0.086 4 −0.087 4	12.00	31.826 31.854	31.576 2	0.249 8 0.277 8
4.00	10.611 10.480	10.506 8	0.104 2 −0.026 8	16.00	42.359 42.335	42.111 0	0.248 0 0.224 0
8.00	20.880 20.878	21.041 5	−0.161 5 −0.163 5	20.00	52.387 52.358	52.645 7	−0.258 7 −0.287 7
10.00	26.269 26.317	26.308 9	−0.039 9 0.008 1				

注：y_{ij} 为仪器的各点峰高；y_i 为回归直线的计算值，$y_i=a+bx_i$。方程中：n 为测量点数目；m 为每个测量点重复测量次数；$mn-2$ 为自由度；$S(y)$=0.200 4 μS；$S(a)$=0.107 7μS；$S(b)=1.284\times10^{-2}$ μS/（mg/L）。

③计算斜率 a 的标准偏差 S_a：

$$S_a=S(a)=0.107\,7\ \mu\text{S}$$

自由度为：$m\times n-2=14-2=12$

④计算斜率 b 的标准偏差 S_b：

$$S_b=S(b)=1.284\times10^{-2}\ \mu\text{S/(mg/L)}$$

自由度为：$m\times n-2=14-2=12$

$$S(y)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}(y_{ij}-y_i)^2}{mn-2}}$$

$$S(a)=S(y)\sqrt{\frac{\sum x_i^2}{mn\sum(x_i-\bar{x})^2}}$$

$$S(b)=S(y)\sqrt{\frac{1}{\sum(x_i-\bar{x})^2}}$$

（2）标准不确定度评定：

1）计算标准不确定度分量 $u(y)$：

$$u(y)=(u_1^2+u_2^2+u_3^2+u_4^2)^{1/2}$$

① u_1 是 y 残差的标准偏差 $S(y)$，按正态分布属 A 类。

$$u_1=S(y)=0.200\,4\ \mu S$$

自由度为：$M=m\times n-2=14-2=12$

传播系数：$C(y)=1/b=0.379\,7(mg/L)/\ \mu S$

②仪器读数的标准不确定度 u_2，按均匀分布变化属 B 类，该仪器读数变化最小变化为 0.001 μS。

$$u_2=0.001/\sqrt{3}=5.77\times10^{-4}\ \mu S$$

自由度为：$\nu_2=\infty$

传播系数：$C(y)=1/b=0.379\,7(mg/L)\ \mu S$

③标准样品的不确定度 u_3：

a. 由标准溶液来源的不确定度 u_{rel31}：

氟标准溶液采用国家环境保护总局标准样品研究所配制。F：GSB 07—1266—2000(101702)，标准值为 500 μg/ml，不确定度为 5 μg/ml，即 1%。正态分布变化属 B 类。

$$u_{rel31}=1\%/\sqrt{3}=0.577\%$$

b. 标准溶液定容的标准器的不确定度（或允差）：

由溶液逐级稀释引起的标准溶液定值不确定度分量 u_{rel32}，先使用 50ml A 级容量瓶（允许误差 Δ=0.1%）稀释成 100 mg/L 标准中间液，再用 50 ml A 级容量瓶（允许误差 Δ=0.1%）配制成标准使用液系列。这两步引起的不确定度属 B 类评定。容量瓶刻线读数不确定度可忽略。配制溶液温度接近 20℃，温度影响可忽略。按均匀分布以 $k=\sqrt{3}$，计算并合成得到：

$$u_{rel32}=[(0.1\%/\sqrt{3})^2+(0.1\%/\sqrt{3})^2]^{1/2}=0.082\%$$

c. 由溶液转移过程引起的标准溶液定值不确定度分量 u_{rel33}：

先使用一支 10 ml A 级移液管（允许误差 Δ=0.2%）配制标准中间液，再使用另一支 10 ml A 级移液管（允许误差 Δ=0.2%）配制标准系列，将这两步引起的不确定度以 B 类方法评定。移液管刻线读数不确定度可忽略。配制溶液温度接近 20℃，温度影响可忽略。按均匀分布以 $k=\sqrt{3}$ 计算并合成得到：

$$u_{rel33}=[(0.2\%/\sqrt{3})^2+(0.2\%/\sqrt{3})^2]^{1/2}=0.163\%$$

综合以上三项，由标准溶液再定容和移液定值引起的 y 的不确定度分量 u_3 按下式计算得到：

$$u_{rel3}=[(u_{rel31}^2+u_{rel32}^2+u_{rel33}^2)^{1/2}=0.605\%$$

属 B 类标准不确定度评定。

$$u_3=b\times C\times0.605\%=2.634\times20\times0.605\%=0.318\,7\ \mu S$$

按最大允差所评定出的不确定度是可靠的，其自由度：$\nu_3=\infty$。

传播系数：$C(y)=1/b=0.379\,7(mg/L)/\ \mu S$

④由未知溶液测量不重复性引起的 y 的不确定度分量 u_4，以算术平均值的实验标准偏差作为 A 类标准不确定度。

$$s(\bar{y})=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i-\bar{y})^2}{n(n-1)}}$$

对一中间浓度 10 mg/L 的氟标准样品进行 10 次重复测量，测得峰高分别为 26.269、26.317、26.245、26.234、26.252、26.230、26.220、26.190、26.197、26.252 μS。

计算得到：$u_4=1.153\times10^{-2}$μS

自由度：$v_4=n-1=10-1=9$

传播系数：$C(y)=1/b=0.3797$(mg/L)/ μS

⑤进样由 10 μl 定量管和进样阀完成，由于定量管为同一定量管，故其不确定度很小，可以忽略不计。

⑥综合以上各项，得：

$u(y)=(u_1^2+u_2^2+u_3^2+u_4^2)^{1/2}=[0.2004^2+(5.77\times10^{-4})^2+0.3187^2+(1.153\times10^{-2})^2]^{1/2}=0.3766$ μS

2）计算标准不确定度分量 $u(a)$：

$$u(a)=S_a=0.1077\ \mu S$$

按正态分布变化属 A 类。

自由度：$v_a=m\times n-2=14-2=12$

传播系数：$C(a)=-1/b=-0.3797$ (mg/L)/ μS

3）计算标准不确定度分量 $u(b)$：

$$u(b)=S_b=1.284\times10^{-2}\ \mu S/(mg/L)$$

按正态分布变化属 A 类。

自由度：$v_b=m\times n-2=14-2=12$

传播系数：$C(b)=-(\bar{y}-a)/b^2=-3.905$(mg/L)/ μS

4）测量环境条件和操作人员的影响：

操作人员在规程规定的环境条件下进行测定，温度和湿度的影响可忽略。人员操作的影响体现在测量重复性中，故不需另做不确定度分量。各标准不确定度分量值见表 14-28。

表 14-28　标准不确定度分量一览表

标准不确定度分量	不确定度来源	数值	概率分布	类型	k	不确定度	自由度
$u(y)$	y 残差标准偏差	0.200 4 μS	t	A 类	1	u_1=0.200 4 μS	12
	仪器分辨率	0.001 μS	均匀	B 类	$\sqrt{3}$	$u_2=5.77\times10^{-4}$ μS	∞
	标准物质的不确定度	1%	正态	B 类	$\sqrt[3]{3}$	$u_3=1.52\times10^{-2}$ μS/(mg/L)	∞
$u(a)$	a 的标准偏差	0.107 7 μS	t	A 类	1	0.107 7μS	12
$u(b)$	b 的标准偏差	1.284×10^{-2} μS	t	A 类	1	1.284×10^{-2} μS/(mg/L)	12
$u_C(x)$	合成标准不确定度	0.16 mg/L	t	合成	—	0.16 mg/L	174
u	扩展不确定度	0.31 mg/L	t	扩展	—	0.31 mg/L	174

5）合成标准不确定度：

由于各不确定度分量相互独立，所以：

$$u_C(x)=\sqrt{C^2(y)u^2(y)+C^2(a)u^2(a)+C^2(b)u^2(b)}$$

$$=\sqrt{0.3797^2\times0.3766^2+(-0.3797)^2\times0.1077^2+(-3.905)^2\times(1.284\times10^{-2})^2}$$

=0.16 mg/L

6）有效自由度：

$$\nu_{\text{eff}}=\frac{u_c^4}{\sum\frac{u_i^4}{V_i}}=\frac{0.16^4}{\frac{[C(y)u_1]^4}{12}+\frac{[C(y)u_2]^4}{\infty}+\frac{[C(y)u_3]^4}{\infty}+\frac{[C(y)u_4]^4}{9}+\frac{[C(a)u_a]^4}{12}+\frac{[C(b)u_b]^4}{12}}\approx174$$

（3）扩展不确定度：

$$u=k_p u_C=t_p(\nu_{\text{eff}})\,u_C$$

查 t 分布表，取置信水平 P=95%，ν_{eff}=174 得 k_{95}=1.96，所以

$$u_{95}=1.96\times0.157=0.31\text{ mg/L}$$

（4）不确定度的表示：

离子色谱仪测定水中氟在 2.00～20.00 mg/L 范围的扩展不确定度为：u_{95}=0.31 mg/L，ν_{eff}=174。由于测量存在不确定度，《污水综合排放标准》（GB 8978—1996）中氟的一、二、三级标准分别由 10、15、20 mg 变为 3 个区间标准（9.69，10.31）、（14.69，15.31）和（19.69，20.31）mg/L。

顶空气相色谱法测定水中苯的不确定度分析

（1）测定方法及原理：

根据水质苯系物的测定（GB 11890—89），用 1 ml 单标移液管吸取标准液置于 1 000 ml 容量瓶中，用超纯水定容，此溶液浓度为 1.04 mg/L。用 10 ml 刻度吸管分别吸取 7.5、15.0、22.5、30.0 ml 上述标准溶液置于预先加入 10g 氯化钠的 50 ml 顶空瓶中，加超纯水至 30 ml（其浓度分别为 0.26、0.52、0.78、1.04 mg/L），加硅橡胶垫密封盖紧。放在 50℃恒温水浴锅平衡 60 min 后，抽取 1 ml 顶空气体进行测定，重复测定 2 次，以峰面积对浓度计算回归方程。取 20 ml 水样与标准同样操作。

（2）数学模型：

根据测量原理建立以下数学模型：

$$x=\frac{f(As)\times V_2}{V_1}\tag{14-78}$$

式中：As——苯的峰面积；

x——样品中苯浓度，mg/L；

$f(As)$——用最小二乘法求得样品测定液中苯浓度；

V_1——样品量，ml；

V_2——定容体积，ml。

由于各含量相互独立，可用相对不确定度平方和的方法来合成，由式（14-78）得出不确定度计算公式为：

$$\frac{u(X)}{X}=\sqrt{\left(\frac{u[f(As)]}{X}\right)^2+\left(\frac{u(M)}{M}\right)^2+\left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

（3）标准不确定度评定：

1）直线拟合带来的不确定度：$u[f(As)]$测量方法：设标准进样量系列为 X_i，每个测量 j 次，得到 $i\times j$ 个仪器相应值 y_{ij}，对每组各取平均后得到 y_i，对 x_i 和 y_i 进行线性拟合。设拟合直线为 $y=a+bx$，根据测量数据及线性回归法求得校准工作曲线的 a、b、r 值。回归直线的标准偏差：

$$S_{y/x}=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}(y_{ij}-y_i)^2}{mn-2}}=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}[y_{ij}-(a+bx_i)]^2}{mn-2}}$$

式中：y_{ij}——仪器各点响应值；

y_i——回归直线的计算值，$y_i=a+b_{xi}$；

n——标准曲线测量点数，$n=4$；

m——每个测量点重复测量的次数，$m=2$；

mn——2＋自由度。

测量结果 x 的标准偏差估计值为：

$$u[f(As)]=S_x=\frac{S_{y/x}}{b}=\sqrt{\frac{1}{m}+\frac{1}{n}+\frac{(y-\bar{y})^2}{b^2\sum_{i=1}^{k}(x_i-\bar{x})^2}}$$

式中：n——标准曲线测量点的个数，$n=8$；

m——对一个样品平行测定次数，$m=2$；

y——样品测得峰面积的平均值；

$\bar{y}$——标准曲线所有 y_{ij} 的平均值；

x_i——标准曲线的各 x 值；

$\bar{x}$——标准曲线所有 x 的平均值。

根据峰面积对浓度进行回归方程计算得，$a=-3\,862$，$b=41\,580$，$r=0.992$。

$u[f(As)]$计算见表 14-29。

表 14-29　$u[f(As)]$计算表

x_i/(mg/L)	y_{ij}	y_i	$y_{ij}-y_i$	$(y_{ij}-y_i)^2$	x_i^2	x_i-x	$(x_i-x)^2$
0.26	7 814	6 948.8	865.2	7.49E+05	0.07	−0.39	0.152
	7 679		730.2	5.33E+05			
0.52	17 722	17 759.6	−37.6	1.41E+03	0.27	−0.13	0.017
	17 934		174.4	3.04E+04			
0.78	25 927	28 570.4	−2 643.4	6.99E+06	0.61	0.13	0.017
	26 303		−2 267.4	5.14E+06			
1.04	40 359	39 381.2	977.8	9.56E+05	1.08	0.39	0.152
	41 633		2 251.8	5.07E+06			
2.60（和）	185 371			1.95E+07			0.338

$\bar{x}=0.650$　$\bar{y}=23\,171$　$S_{y/x}=1\,801$

平行测量次数 $m=2$　　样品峰面积的平均值 $y=19\,810$

样品测量液测量结果 $x=0.569$　x 的标准偏差估计值 $u[f(As)]=S_x=0.035$

样品测量结果 $X=0.854$

直线拟合引起的相对标准不确定度：$u_{rel}[f(As)]=u[f(As)]/X=0.035/0.854=4.10\%$。

2）标准溶液引起的相对标准不确定度 $u_{rel}(M)$：标准溶液的不确定度由两部分组成：一是标准物质本身的不确定度，二是标准物质配成标准工作液稀释时所带来的不确定度。

$$u_{rel}(M)=\sqrt{u^2_{rel}(\text{Std})+u^2_{rel}(V_1)+u^2_{rel}(V_2)}$$

①证书给出标准物质的相对标准不确定度为3%，取 $k=2$，$u_{rel}(\text{Std})=3\%/2=1.5\%$。

②1 ml A级单标移液管和1 000 ml A级容量瓶引起的相对标准不确定度为 $u_{rel}(V_1)$ 和 $u_{rel}(V_2)$。移液管和容量瓶的不确定度有最大容量误差、充液重复性误差、校准和使用温度不同引起的误差。

$$u(V_1)=\sqrt{u(V_{1.1})^2+u(V_{1.2})^2+u(V_{1.3})^2}$$

根据《常量玻璃量器检定规程》（JJG 196—1996），1 ml A级单标移液管最大允许误差为0.007 ml，按均匀分布 $u(V_{1.1})=0.007/\sqrt{3}=4.04\times10^{-3}$ ml。

移液管和溶液温度与校准使温度不同引起的体积变化为：设温度变化为4℃，水的膨胀系数在20℃时 $a=2.1\times10^{-4}$/℃，$u(V_{1.2})=aV\Delta t/\sqrt{3}$ =（2.1×10^{-4}/℃×1.00 ml×4℃）/$\sqrt{3}$ = 4.8×10^{-4}ml。

充满移液管10次，然后称量，按A类评定得到 $u(V_{1.3})=1.2\times10^{-3}$ ml。

$$u(V_1)=\sqrt{u(V_{1.1})^2+u(V_{1.2})^2+u(V_{1.3})^2}=4.2\times10^{-3}\text{ ml}。$$

$$u_{rel}(V_1)=u_{rel}(V_1)/V_1=4.2\times10^{-3}\text{ ml}/1.00\text{ ml}=0.42\%。$$

1 000 ml A级容量瓶最大允许误差为0.40 ml，同上述原理计算得到：

$$u(V_{2.1})=0.40/\sqrt{3}=0.23\text{ ml}$$

$$u(V_{2.2})=aV\Delta t/\sqrt{3}=（2.1\times10^{-4}/℃\times1\,000\text{ ml}\times4℃）/\sqrt{3}=0.48\text{ ml}$$

$$u(V_{2.3})=2.5\times10^{-3}\text{ ml}$$

$$u(V_2)=\sqrt{u(V_{2.1})^2+u(V_{2.2})^2+u(V_{2.3})^2}=0.53\text{ ml}$$

$$u_{rel}(V_2)=u_{rel}(V_2)/V_2=0.53\text{ ml}/1\,000\text{ ml}=0.053\%。$$

标准溶液引起的相对标准不确定度：

$$u_{rel}(\text{M})=\sqrt{u_{rel}(\text{Std})^2+u_{rel}(V_1)^2+u_{rel}(V_2)^2}=\sqrt{1.5\%^2+0.42\%^2+0.053\%^2}=1.56\%$$

3）样品稀释处理带来的不确定度：样品稀释处理带来的不确定度最为复杂，这里只考虑样品移液引起的不确定度。10 ml刻度吸管最大允许误差为0.05 ml，按均匀分布。

$$u(V_{3.1})=0.05/\sqrt{3}=0.028\,9\text{ ml}$$

$$u(V_{3.2})=a\cdot V\cdot\Delta t/\sqrt{3}=（2.1\times10^{-4}/℃\times10\text{ ml}\times4℃）/\sqrt{3}=4.8\times10^{-3}\text{ ml}$$

$$u(V_{3.3})=1.5\times10^{-3}\text{ ml}$$

$$u(V_3)=\sqrt{u(V_{3.1})^2+u(V_{3.2})^2+u(V_{3.3})^2}=0.029\,3\text{ ml}$$

$$u_{rel}(V_3)=u_{rel}(V_3)/V_3=0.029\,3\text{ ml}/10\text{ ml}=0.29\%。$$

4）合成相对标准不确定度 u_{Crel} 计算：

$$u_{Crel}(M)=\sqrt{u_{rel}[f(As)]^2+u_{rel}(M)^2+u_{rel}(V_3)^2}=\sqrt{4.10\%^2+1.56\%^2+0.29\%^2}=4.39\%$$

表 14-30 标准不确定度一览表

标准不确定度分量	不确定度来源	相对标准不确定度（%）
$u_{rel}[f(As)]$	直线拟合引起的相对标准不确定度	4.10
$u_{rel}(M)$	标准溶液引起的相对标准不确定度	1.56
$u_{rel}(V_3)$	样品处理带来的相对标准不确定度	0.29

（4）扩展不确定度：

扩展不确定度 u 的计算，取 k=2，$u=k\cdot u_C=2\times4.39\%=8.8\%$。

注：本法样品前处理带来的不确定度最为复杂，包括平衡温度、时间长短、气液体积比、加入 NaCl 带来的不确定度。对其中每一因素进行定量分析是不现实的，但可以通过平行测定和加标回收试验来评价它们所带来的偏差。这里只考虑样品移液引起的不确定度。

由各个不确定度分量计算可知，直线拟合引起的相对标准不确定度对总不确定贡献最大，其余各分量忽略后导致 u_C 变化很小，因此各分量可忽略不计。

总有机碳（TOC）标准物质制备不确定度的评定

准确的定值是对标准物质最基本的要求，定值的准确度直接决定了它的使用价值。

按照标准物质的管理规定要求，选择 6～8 个单位参加定值验证检测工作。为了保证验证结果的准确，要求参加定值验证的各实验室统一采用国家标准分析方法（GB 13193—91）《总有机碳（TOC）燃烧氧化——非分散红外吸收法》，使用各自的 TOC 分析仪进行定值验证，定值结果的表示和数据修约按照 GB 8170 标准规定进行，标准偏差按“只进不舍”原则修约。

对 6 个单位提供的 216 个定值验证数据进行了正态分布检验、Grubbs 检验、Dixon 检验和 Cochran 检验。检验结果见表 14-31。

表 14-31 定值验证检测结果统计表

检测单位	配制浓度/（mg/L）					
	20.00		40.00		60.00	
1	20.60	20.46	39.94	40.46	59.95	60.60
	20.45	19.56	40.12	39.91	60.09	60.51
	19.38	20.13	40.05	40.17	59.45	59.59
	19.22	20.16	39.75	40.57	60.26	59.79
	20.02	19.78	39.96	39.76	60.45	60.03
	20.10	20.03	40.36	40.02	60.00	59.98
2	20.03	20.84	40.34	40.08	60.43	60.20
	20.44	19.82	39.98	40.44	59.79	61.02
	19.80	20.71	39.54	39.62	60.06	59.29
	19.96	20.63	40.09	40.74	59.97	60.00
	20.00	19.32	40.90	39.68	60.65	60.62
	21.03	20.00	39.84	39.92	59.94	59.36

检测单位	配制浓度/（mg/L）					
	20.00		40.00		60.00	
3	20.58	19.76	40.51	40.78	60.34	59.77
	19.49	21.08	39.96	39.32	59.28	59.94
	20.08	19.49	40.45	40.29	60.98	60.81
	21.03	19.16	39.08	41.07	59.28	60.97
	20.22	21.43	40.83	38.69	61.20	60.34
	19.41	20.05	40.20	40.51	59.94	60.01
4	20.15	20.81	40.56	39.55	59.45	60.89
	19.56	20.86	40.78	41.50	60.06	60.06
	20.26	19.30	41.17	39.95	59.95	59.45
	20.13	20.03	39.80	40.04	59.72	59.84
	19.93	20.14	39.84	40.16	60.22	60.03
	20.02	19.83	40.00	40.19	60.36	60.73
5	19.83	20.60	39.47	40.45	59.45	60.31
	19.96	20.16	39.95	40.78	59.98	59.50
	20.57	19.38	40.31	41.17	60.31	61.15
	21.17	20.32	40.04	39.08	61.15	60.07
	20.32	20.00	41.36	39.49	60.51	59.72
	19.34	19.93	40.09	40.02	59.59	60.11
6	20.20	20.90	39.20	40.20	59.90	60.10
	20.40	20.30	39.90	39.90	61.10	60.30
	20.30	21.40	40.20	41.20	58.90	59.30
	20.20	19.80	38.90	40.30	60.10	61.00
	19.10	20.50	41.00	38.60	60.30	59.50
	21.20	20.10	40.80	40.10	61.00	59.10
总平均值	20.12	20.19	40.15	40.13	60.11	60.11
标准偏差	0.521	0.574	0.555	0.647	0.550	0.551
相对标准偏差（%）	2.59	2.84	1.38	1.61	0.91	0.92
方 差	0.271 8	0.329 6	0.308 3	0.418 5	0.302 1	0.303 2

（1）检验定值数据分布的正态性：

正态分布是概率分布的一种重要形式，把定值数据按由小到大的顺序排列，并按照一定的间隔将其分成若干组，则每组测量数值的数目称为该组的频率，数据分布频数见表 14-32、表 14-33、表 14-34。数据分布频数图见图 14-4、图 14-5、图 14-6。

表 14-32　频数分布表（20.00 mg/L）

分组/（mg/L）	频　数	频数比值
19.00～19.50	11	0.153
19.50～20.00	13	0.180
20.00～20.50	30	0.417
20.50～21.00	11	0.153
21.00～21.50	7	0.097

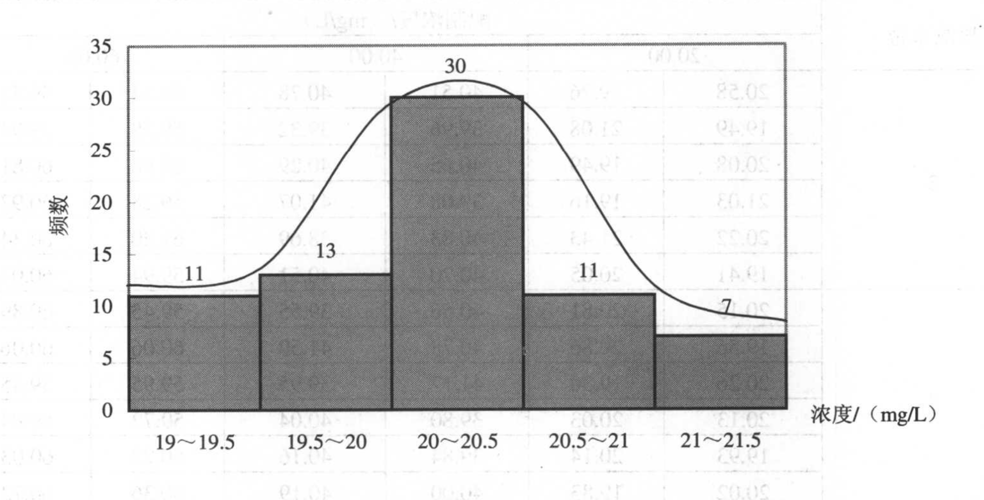


图 14-4 定值数据分布状态（20.00 mg/L）

表 14-33 频数分布表（40.00 mg/L）

分组/（mg/L）	频 数	频数比值
38.50～39.00	3	0.042
39.00～39.50	6	0.083
39.50～40.00	19	0.264
40.00～40.50	26	0.361
40.50～41.00	11	0.153
41.00～41.50	7	0.097

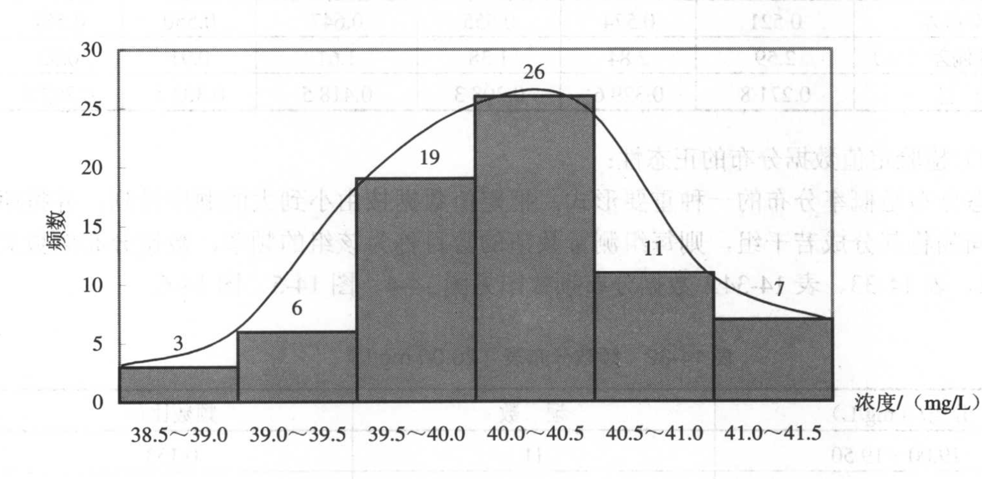


图 14-5 定值数据分布状态（40.00 mg/L）

表 14-34 频数分布表（60.00 mg/L）

分 组/（mg/L）	频 数	频数比值
58.50～59.00	1	0.013 9
59.00～59.50	10	0.138 9
59.50～60.00	20	0.277 8
60.00～60.50	24	0.333 0
60.50～61.00	10	0.138 9
61.00～61.50	7	0.972 0

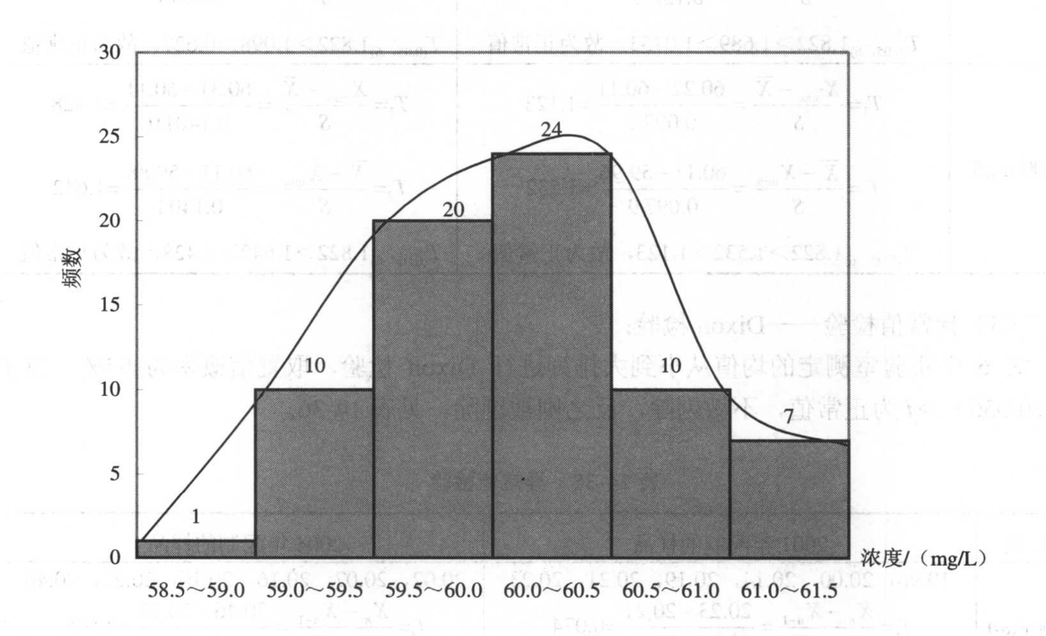


图 14-6 定值数据分布状态（60. 00 mg/L）

使用表 14-32、表 14-33、表 14-34 数据绘制频数分布直方图。从图 14-4、图 14-5、图 14-6 所见，数据有明显的集中趋势，集中于平均值附近。相对平均值而言，测量值的正、负偏差出现的频率大体相当，用圆滑的曲线连接起来，就形成了一条钟形曲线，近似于正态分布曲线。

（2）离群值检验——Grubbs 检验：

用 Grubbs 检验法对各实验室的均值进行离群值检验，取置信概率为 95%，当 T 表（0.056）>T 时，则测定值为正常值，反之则被剔除，见表 14-35。

表 14-35 离群值检验

浓 度	2001 年配制的样品	2004 年配制的样品
20.00 mg/L	$T_1=\frac{X_{max}-\overline{X}}{S}=\frac{20.23-20.12}{0.1144}=0.962$ $T_2=\frac{\overline{X}-X_{min}}{S}=\frac{20.12-19.96}{0.1144}=1.399$ $T_{(0.05,\ 6)}1.822>1.399>0.962$，故为正常值	$T_1=\frac{X-\overline{X}}{S}=\frac{20.46-20.18}{0.1539}=1.819$ $T_2=\frac{\overline{X}-X_{min}}{S}=\frac{20.18-20.02}{0.1539}=1.039$ $T_{(0.05,\ 6)}1.822>1.819>1.039$，故为正常值
40.00 mg/L	$T_1=\frac{X_{max}-\overline{X}}{S}=\frac{40.36-40.14}{0.1302}=1.689$ $T_2=\frac{\overline{X}-X_{min}}{S}=\frac{40.36-40.00}{0.1302}=1.0753$ $T_{(0.05,\ 6)}1.822>1.689>1.0753$，故为正常值	$T_1=\frac{X_{max}-\overline{X}}{S}=\frac{40.16-40.12}{0.0637}=0.627$ $T_2=\frac{\overline{X}-X_{min}}{S}=\frac{40.12-40.05}{0.0637}=1.098$ $T_{(0.05,\ 6)}1.822>1.098>0.627$，故为正常值
60.00 mg/L	$T_1=\frac{X_{max}-\overline{X}}{S}=\frac{60.22-60.11}{0.0979}=1.123$ $T_2=\frac{\overline{X}-X_{min}}{S}=\frac{60.11-59.96}{0.0979}=1.532$ $T_{(0.05,\ 6)}1.822>1.532>1.123$，故为正常值	$T_1=\frac{X_{max}-\overline{X}}{S}=\frac{60.31-60.11}{0.14010}=1.428$ $T_2=\frac{\overline{X}-X_{min}}{S}=\frac{60.11-59.88}{0.1401}=1.642$ $T_{(0.05,\ 6)}1.822>1.642>1.428$，故为正常值

（3）异常值检验——Dixon 检验：

对 6 个实验室测定的均值从小到大排列进行 Dixon 检验，取置信概率为 95%，当 f 表（0.056）$>f$ 为正常值，不做剔除，反之则被剔除。见表 14-36。

表 14-36 异常值检验

浓 度	2001 年配制的样品	2004 年配制的样品
20.00mg/L	19.96，20.00，20.14，20.19，20.21，20.23 $f_1=\frac{X_n-X_{n-1}}{X_n-X_1}=\frac{20.23-20.21}{20.23-19.96}=0.074$ $f_{(0.05,\ 6)}0.560>f_1 0.074$，故不做剔除	20.02，20.07，20.16，20.16，20.22，20.46 $f_4=\frac{X_n-X_{n-1}}{X_n-X_1}=\frac{20.46-20.22}{20.46-20.02}=0.545$ $f_{(0.05,\ 6)}0.560>f_4 0.545$，故不做剔除
40.00mg/L	40.00，40.03，40.12，40.17，40.20，40.36 $f_2=\frac{X_n-X_{n-1}}{X_n-X_1}=\frac{40.36-40.20}{40.36-40.00}=0.444$ $f_{(0.05,\ 6)}0.560>f_2 0.444$，故不做剔除	40.05，40.08，40.11，40.14，40.16，40.05 $f_5=\frac{X_n-X_{n-1}}{X_n-X_1}=\frac{40.16-40.14}{40.16-40.05}=0.182$ $f_{(0.05,\ 6)}0.560>f_5 0.182$，故不做剔除
60.00mg/L	59.96，60.03，60.14，60.16，60.17，60.22 $f_3=\frac{X_n-X_{n-1}}{X_n-X_1}=\frac{60.22-60.17}{60.22-59.96}=0.192$ $f_{(0.05,\ 6)}0.560>f_3 0.192$，故不做剔除	59.88，60.08，60.08，60.11，60.17，60.31 $f_6=\frac{X_n-X_{n-1}}{X_n-X_1}=\frac{60.31-60.17}{60.31-59.88}=0.326$ $f_{(0.05,\ 6)}0.560>f_6 0.326$，故不做剔除

（4）应用 Cochran 准则检验方差的一致性：

用 Cochran 最大方差检验法对各实验室的方差（即等精度）进行检验，取置信概率为 95%。L=6，n=6，当 C（6，6）表$>C$ 时为等精度。检验结果见表 14-37。

表 14-37　等精度方差检验

浓度	2001 年配制的样品	2004 年配制的样品
20.00 mg/L	$C_1(L,n)=\frac{S^2_{max}}{\sum_{i=1}^{1} S^2_i}=\frac{0.4507}{1.8251}=0.2469$ 查表 α=0.05，L=6，n=6　$C_{(6,\ 6)}0.445>C_1 0.2469$ 故 6 个实验室的测定值为等精度	$C_2(L,n)=\frac{S^2_{max}}{\sum_{i=1}^{1} S^2_i}=\frac{0.8161}{2.0699}=0.394$ 查表 α=0.05，L=6，n=6　$C_{(6,\ 6)}0.445>C_2 0.394$ 故 6 个实验室的测定值为等精度
40.00 mg/L	$C_3(L,n)=\frac{S^2_{max}}{\sum_{i=1}^{1} S^2_i}=\frac{0.708}{2.074}=0.341$ 查表 α=0.05，L=6，n=6　$C_{(6,\ 6)}0.445>C_3 0.341$ 故 6 个实验室的测定值为等精度	$C_4(L,n)=\frac{S^2_{max}}{\sum_{i=1}^{1} S^2_i}=\frac{0.707}{2.904}=0.243$ 查表 α=0.05，L=6，n=6　$C_{(6,\ 6)}0.445>C_4 0.243$ 故 6 个实验室的测定值为等精度
60.00 mg/L	$C_5(L,n)=\frac{S^2_{max}}{\sum_{i=1}^{1} S^2_i}=\frac{0.6767}{2.0585}=0.3287$ 查表 α=0.05，L=6，n=6　$C_{(6,\ 6)}0.445>C_5 0.3287$ 故 6 个实验室的测定值为等精度	$C_6(L,n)=\frac{S^2_{max}}{\sum_{i=1}^{1} S^2_i}=\frac{0.5136}{2.013}=0.2551$ 查表 α=0.05，L=6，n=6　$C_{(6,\ 6)}0.445>C_6 0.2551$ 故 6 个实验室的测定值为等精度

（5）平均值的一致性检验：

利用 Grubbs 和 Dixon 准则分别对 6 个实验室定值结果的平均值进行一致性检验，从而判断有无界外值，检验过程及结果见表 14-36、表 14-37。

从表 14-36 和表 14-37 的检验结果可以看出，这 6 个实验室的定值结果的平均值，没有显著的差异，一致性良好。

（6）不同浓度水平标准值的不确定度估计：

不确定度估计：采用置信度为 95%水平，样本数为 72 个，查表 U=2.58，以 2.58S 进行计算。不同浓度水平标准值的不确定度估计见表 14-38。

表 14-38　不同浓度水平标准值的不确定度估计

检测单位	不同浓度水平测定平均值（mg/L）					
	20.00		40.00		60.00	
1	19.96	20.02	40.03	40.14	60.03	60.08
2	20.21	20.22	40.12	40.08	60.14	60.08
3	20.14	20.16	40.17	40.11	60.17	60.31
4	20.00	20.16	40.36	40.23	59.96	60.17
5	20.19	20.07	40.20	40.16	60.16	60.11
6	20.23	20.46	40.00	40.05	60.22	59.88
总标准偏差 S	0.545		0.599		0.546	
RSD（%）	2.70		1.49		0.91	
总方差	0.2975		0.3583		0.2984	
标准值	20.16		40.14		60.11	
不确定度	1.41		1.54		1.41	

定电位电解法测定烟气中 SO_2 的不确定度分析

（1）方法原理：

依据 HJ/T 57—2000《固定污染源排气中 SO_2 的测定　定电位电解法》，用武汉市天虹智能仪表厂生产的 TH-990 型智能烟气分析仪，测定固定污染源排气中 SO_2 浓度。烟气中 SO_2 扩散通过传感器渗透膜，进入电解槽，在恒电位工作电极上发生氧化反应：

$$SO_2 + 2H_2O = SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$$

由此产生极限扩散电流，在一定范围内，其电流大小与 SO_2 浓度成正比，即电流大小转换成 SO_2 浓度直接在烟气分析仪上显示。

烟气分析仪的技术参数：测量范围 0～5 000 mg/m³ 的准确度小于±3%，分辨率为 1 mg/m³。SO_2 标准气体为佛山科的公司提供的二级标准物质。

（2）定量数学模型：

为了评定标准不确定度，首先要根据测量方法和测量程序建立测量数学模型，即固定污染源排气中 SO_2 的浓度（y）与烟气分析仪显示值（x）之间的函数关系：$y=x$。

（3）标准不确定度的评定：

通常影响测量不确定度的因素包括：监测设备准确度引入的不确定度、测量方法的不确定度、测量环境条件的影响、人员操作的影响、校准用标准物质的不确定度。监测设备准确度引入的不确定度可从其检定证书或仪器说明书中找到。因定电位电解法无法消除氟化氢、硫化氢对 SO_2 测定的干扰，其方法缺陷所引起的不确定度是无法评估的，故测量方法的不确定度可不考虑。按标准方法中的规定条件进行监测，环境温度及湿度等影响可忽略。人员操作的影响体现在测量的重复性中。因此，烟气中 SO_2 的测定不确定度主要是监测设备的不确定、测量的重复性、SO_2 标准气的不确定度。

根据不确定度传播律，灵敏系数 $\frac{\partial y}{\partial x}=1$，不确定度计算公式为 $u(y)=u(x)$。

①A 类不确定度分量计算：

假设 SO_2 测定范围为 0～1 430 mg/m³，用 1 427 mg/m³ 标准气做 n=10 次独立重复测量，烟气分析仪读得 10 个显示值为（单位 mg/m³）：1 406，1 411，1 410，1 413，1 412，1 417，1 416，1 418，1 420，1 419。则其算术平均值为：

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{10} x_i}{10} = 1\,414 \text{（mg/m}^3\text{）}$$

用贝塞尔公式求得单次测量的实验标准差：

$$S(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n-1}} = 4.5 \text{（mg/m}^3\text{）}$$

算术平均值的实验标准差：

$$S(\bar{x}) = \frac{S(x_i)}{\sqrt{n}} = \frac{4.5}{\sqrt{10}} = 1.4 \text{（mg/m}^3\text{）}$$

$$u(x_i) = S(\bar{x}) = 1.4 \text{（mg/m}^3\text{）}$$

$u(x_1)$的自由度：

$$\upsilon_1=n-1=10-1=9$$

②B 类不确定度分量计算：

a. 监测设备准确度引入的 B 类不确定度：

烟气分析仪的说明书表明，仪器在测量 0～1 430 mg/m^3 浓度范围内，其最大允许误差为±43 mg/m^3，最佳估计值 x 呈均匀分布，其半宽度为 43 mg/m^3，B 类标准不确定度分量 $u(x_2)$为：

$$u(x_2)=\frac{43}{\sqrt{3}}=25\ (\text{mg/m}^3)$$

$u(x_2)$的自由度 υ_2，取决于信息来源的可靠程度或可信程度。假定估算得到的这个 B 类标准不确定度分量本身具有 80%的可信度，也就是说 $u(x_2)$的不可信度为 1－80%=20%，

根据：JJF 1059—1999，可知 $u(x_2)$的自由度为：

$$v=\frac{1}{2}\times\left(\frac{\sigma[u(x_2)]}{u(x_2)}\right)^{-2}=12.5\approx 12$$

如果分析仪器送交授权的计量机构校准或检定，按检定证书给出的不确定度和置信水平，用 $u=u/k$ 公式计算 B 类不确定度分量 $u(x_2)$。

b. 分析仪器分辨率引入的 B 类标准不确定度 $u(x_3)$：

烟气分析仪分辨率为 1 mg/m^3，按均匀分布作 B 类评定，则：

$$u(x_3)=\frac{1}{2}\times\frac{1}{\sqrt{3}}=0.3\ (\text{mg/m}^3)$$

它很可靠，自由度 $\upsilon_3=\infty$。$u(x_3)$的数值与 $u(x_2)$相比甚小，可忽略不计。

c. SO_2 标气引入的 B 类标准不确定度 $u(x_4)$：

使用 SO_2 标准气为佛山科的公司的二级标准物质，即相对误差小于±2%，配制浓度为 1 427 mg/m^3 SO_2 标气最大允许误差为 29 mg/m^3，按均匀分布作 B 类评定，则：

$$u(x_4)=\frac{29}{\sqrt{3}}=17\ (\text{mg/m}^3)$$

其可靠性程度高，自由度 $\upsilon_4=\infty$。

若 SO_2 标准气检定证书给出了不确定度和置信水平，则用 $u=u/k$ 公式计算 B 类不确定度分量 $u(x_4)$。

③合成不确定度计算：

合成不确定度按下式计算：

$$u_c(y)=\sqrt{u^2(x_1)+u^2(x_2)+u^2(x_4)}=\sqrt{1.4^2+25^2+17^2}=30(\text{mg/m}^3)$$

④有效自由度和包含因子的确定：

根据韦尔奇-萨特思韦特公式计算，得：

$$\nu_{eff}=\frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^{N}\frac{u_i^4}{\nu_i}}=\frac{30^4}{\frac{1.4^4}{9}+\frac{25^4}{12}+\frac{17^4}{\infty}}=24.88\approx 24$$

当置信水平 p=95%，υ=24 时，查 t 分布表得：$t_p(\upsilon)$=2.06，包含因子 $k_p=t_p(\upsilon)$=2.06≈2。

（4）扩展不确定度计算：

$$U_P=k_P\times u_C(y)=t_P(\nu)\times u_C(y)$$

$$U_{95}=2\times 30=60\,(\text{mg/m}^3)$$

表 14-39　测量烟气中 SO_2 浓度不确定度一览表　　单位：mg/m^3

符号	来源	类型	不确定度 mg/m^3	概率分布	包含因子	标准不确定度	灵敏系数	自由度
$u(x_1)$	测量重复性 $u(x)$	A	1.4	t	1	1.4	1	9
$u(x_2)$	监测设备准确度	B	43	均匀	$\sqrt{3}$	25	1	12
$u(x_4)$	SO_2 标准气	B	29	均匀	$\sqrt{3}$	17	1	∞
$u_C(y)$	SO_2 浓度测量	合成	—	t	—	30	—	24
U_p	SO_2 浓度测量	扩展	60	t	2	—	—	24

（5）测定结果及表示：

用定电位电解法测定固定污染源烟气中 SO_2 的扩展不确定度为 60 mg/m^3，p 为 95%，k_p 为 2。

14.7 实验室分析质控程序与质控指标体系

14.7.1 校准曲线及精密度、准确度检验

1．校准曲线的制作

校准曲线是表述待测物质浓度与所测量仪器响应值的函数关系，制好校准曲线是取得准确测定结果的基础。

（1）监测分析使用的校准曲线为该分析方法的直线范围，根据方法的测量范围（直线范围），配制一系列浓度的标准溶液，系列的浓度值应较均匀地分布在测量范围内，系列点≥5 个（包括零浓度）。

（2）校准曲线测量应按样品测定的相同操作步骤进行（经过实验证实，标准溶液系列在省略部分操作步骤时，直接测量的响应值与全部操作步骤具有一致结果时，可允许省略操作步骤），测得的仪器响应值在扣除零浓度的响应值后，绘制曲线。

（3）用线性回归方程计算出校准曲线的相关系数、截距和斜率，一般应符合标准方法中规定的要求，但随着仪器性能的变化，难以达到所用方法的要求，应如实报告。

（4）用线形回归方程计算结果时，大部分情况相关系数 r≥0.999。

（5）对某些分析方法，如石墨炉原子吸收分光光度法、等离子发射光谱法、气相色

谱法、离子色谱法等，应检查测量信号与测定浓度的线性关系，当 $r \geq 0.999$ 时，可用内插法处理数据；若 $r < 0.999$，而测量信号与浓度确实存在一定的线性关系，可用比例法计算结果。

2. 精密度检验

精密度是指使用特定的分析程序，在受控条件下重复分析测定均一样品所获得的测定值之间的一致性程度。

检验分析方法的精密度时，通常以标准溶液（浓度可选在校准曲线上限浓度值的 0.1 倍和 0.9 倍）、实际水样和水样加标 3 种分析样品，参照空白测定方法，求得批内、批间和总标准偏差，测得的值应等于（或小于）方法规定的值。

3. 准确度检验

准确度是反映方法系统误差和随机误差的综合指标。检验准确度可采用：

（1）使用标准物质进行分析测定，测得值与保证值比较求得绝对误差。

（2）用加标回收率测定（加标量一般为样品含量的 0.5～2 倍，但加标后的总浓度应不超过方法的测定上限浓度值），测得的绝对误差和回收率应符合方法规定要求。

14.7.2 干扰试验

针对实际样品中可能存在的共存物，检验其是否对测定有干扰，及了解共存物的最大允许浓度。

干扰可能导致正或负的系统误差，其作用与待测物浓度和共存物浓度大小有关。为此干扰试验应选择两个（或多个）待测物浓度值和不同水平的共存物浓度的溶液进行试验测定。

最简单的方法是制作工作曲线和标准加入曲线，观察二者是否平行，若不平行则说明存在干扰。应按前边各种仪器方法中的干扰及其消除方法去除干扰。

14.7.3 实验室分析质控程序

（1）送入实验室的水样首先应核对采样单、容器编号、包装情况、保存条件和有效期等，符合要求的样品方可开展分析。

（2）每批水样分析时，空白样品对被测项目有响应的，必须作一个实验室空白，在出现空白值明显偏高时，应仔细检查原因，以消除空白值偏高的因素。

（3）水样分析：用分光光度法校准曲线定量时，必须检验校准曲线的相关系数和截距是否正常。

原子吸收分光光度法、气相色谱法等仪器分析方法校准曲线制作，必须与样品测定同时进行。

（4）精密度控制：对均匀样品，凡能做平行双样的分析项目，分析每批试样时均需做 10%的平行双样，样品较少时，每批样品应至少做一份样品的平行双样。平行双样可

采用密码或明码编入。测定的平行双样允许差符合规定质控指标的样品，最终结果以双样检测结果的平均值报出。平行双样检测结果超出规定允许偏差时，在样品允许保存期内，再加测一次，取相对偏差符合规定质控指标的两个测定值报出。

（5）准确度控制：例行监测中，采用标准样品或质控样品作为控制手段，每批样品带一个已知浓度的质控样品。如果实验室自行配制标准溶液，要注意与国家标准样品比对，但不得使用与绘制校准曲线相同的标准溶液，必须另行配制。质控样品的检测结果应控制在 90%～110%范围，标准样品检测结果应控制在 95%～105%范围，对痕量有机污染物应控制在 70%～130%。

土壤、固废和污水样品中污染物浓度波动性较大，加标回收实验中加标量难以控制，对一些性质复杂的试样，需做监测分析方法适用性试验或加标回收试验。

（6）执行三级审核制：审核范围为采样—分析原始记录—报告表，审核内容包括监测采样方案及其执行情况、数据计算过程、质控措施、计量单位、编号等。

第一级审核为采样人员之间及分析人员之间的互校；第二级为室（科或组）负责人的审核；第三级为站技术负责人（或技术主管）的审核。第一级互校后，校核人应在原始记录上签名，第二、三级审核后，应在报告表上签名。

14.7.4 实验室分析质控指标体系

对于无机污染物的质控指标体系研究较多，也有不少书和文章进行过报道（见附录中《亚洲地区环境分析实验室精度管理调查》）。由于各级监测站的仪器设备、实验环境、试剂供应条件及人员素质不同，难以做出统一的评估。

关于有机污染物的质控工作我国开展较少，目前尚未见质控指标体系的相关规定。在《水和废水监测分析方法》（第四版）中，引用了一些 EPA 和 JIS 的相关方法，例如：用 GC-MS 法测定半挥发性有机化合物，苯并[a]芘在 100 μg/L 时方法的标准偏差为 39.0 μg/L，平均回收范围是 31.7～148.0 μg/L，回收率是 17%～163%。由于其前处理手续繁杂，实际情况确实如此，如果要求回收率都达到 80%以上，这在有机污染物监测分析是难以实现的，目前油类测定的标准方法也存在同样的问题。因此在制定相关规定时必须考虑到实际情况，应“求真务实”，不可想当然作出不切实际的规定。

就有机污染物而言，苯、甲苯、二甲苯等苯系物及三氯甲烷、四氯化碳等挥发性卤代烃都已列入了我国地表水的常规监测项目，其中有的也列入了废气的无组织排放限制项目。这些项目既可使用 GC（FID、ECD）测定，也可使用 GC-MS 测定，而 GC-MS 法是有机污染物监测中最有应用前途的方法，虽然在我国还没有相应的标准方法体系，我们建议参照 JIS 或美国 EPA 标准方法，以及相关书籍、权威文章或机构报道的相关方法。

在预处理方法中，吹脱捕集是最有前途的方法，在日本和美国都已标准化。但由于设备昂贵，我国尚未完全普及。有机污染物在分析检测前的进样方法除吹脱捕集外（PT），还有我国目前通用的顶空法（HS）和液-液萃取法（LE）。表 14-40 和表 14-41 是这几种方法不同实验室测定的检出限范围。

表 14-40　几种苯系物测定方法的检出限　　单位：μg/L

化合物	PT-GC-MS	PT-GC-FID	HS-GC-FID	LE-GC-MS	LE-GC-FID
苯	0.13～2.0	0.6～0.8	0.5～2.0	0.2～0.4	0.06～5.7
甲苯	0.06～0.5	0.2～0.9	0.5～1.0	—	2.0～5.9
乙苯	0.10～0.16	0.3～0.6	2.0～2.0	—	1.0～31
对二甲苯	0.13～0.16	0.4～0.9	2.0	—	2.0～36
邻二甲苯	0.04～0.16	0.1～0.6	2.0～	—	2.0～4.0

表 14-41　几种挥发性卤代烃测定方法的检出限　　单位：μg/L

化合物	PT-GC-MS	PT-GC-ECD	HS-GC-ECD	LE-GC-ECD
三氯甲烷	0.12～2.0	0.09～0.4	0.01～0.6	0.6～6.0
四氯化碳	0.07～0.5	0.03～0.2	0.01～0.05	0.03～0.4
三氯乙烯	0.05～1.1	0.04～0.4	0.06～0.6	0.6～26
四氯乙烯	0.1～0.7	0.05～0.2	0.06～3.0	0.2～10
三溴甲烷	0.3～1.0	0.10～0.2	0.80～7.9	0.2～11

表中各项目 A、B 样的浓度值及 8 个实验室测定的均值见表 14-42。

表 14-42　室内和室间 *SD* 和 *RSD*

项目		室内		室间	
		SD/（μg/L）	*RSD*（%）	*SD*/（μg/L）	*RSD*（%）
苯	A	0.13～1.10	0.9～10	2.3	23.1
	B	1.3～5.8	1.3～5.7	19.7	19.7
甲苯	A	0.1～0.9	1.4～8.1	2.0	20.1
	B	1.3～5.8	1.3～5.7	19.7	19.7
乙苯	A	0.12～0.90	1.5～11	1.7	17.8
	B	0.5～6.2	0.6～7.3	20.0	21.1
对二甲苯	A	0.1～0.8	1.4～8.1	2.0	21.5
	B	0.4～8.3	0.4～5.2	14.7	15.9
邻二甲苯	A	0.1～0.9	1.5～8.7	2.2	23.0
	B	1.5～8.3	1.4～8.7	19.0	19.5
三氯甲烷	A	0.2～0.9	1.7～8.1	1.6	16.3
	B	0.8～6.5	0.7～7.7	23.7	25.9
四氯化碳	A	0.0～0.8	2.4～10	0.5	23.2
	B	0.7～6.8	1.3～11.4	6.8	28.0
三氯乙烯	A	0.2～1.4	1.4～15.5	1.5	15.9
	B	0.5～4.8	2.2～7.3	20.0	20.8
四氯乙烯	A	0.1～0.3	2.3～11.5	1.3	28.9
	B	0.3～2.7	1.9～7.9	11.8	23.9
三溴甲烷	A	0.2～1.2	1.9～15	1.1	11.0
	B	1.3～8.9	1.3～8.9	12.2	12.1

表 14-43　调查样的推荐值和测定均值

项目		推荐值/(μg/L)	平均值/(μg/L)
苯	A	9.86	9.8
	B	98.6	100
甲苯	A	10.1	9.9
	B	101	100
乙苯	A	10.0	9.6
	B	100	94.7
对二甲苯	A	9.92	9.3
	B	99.2	92.5
邻二甲苯	A	9.88	9.5
	B	98.8	97.6
三氯甲烷	A	10.0	9.8
	B	100	91.6
四氯化碳	A	2.50	2.3
	B	25.0	24.4
三氯乙烯	A	10.0	9.8
	B	100	96.1
四氯乙烯	A	10.0	4.5
	B	100	49.2
三溴甲烷	A	5.00	9.65
	B	50.0	50.1

14.7.5 关于建立有机污染物监测分析质控指标体系

14.7.4 中表的检出限和室间、室内偏差是我们在协作研究中的实际结果。关于如何建立有机污染物分析的质控指标，这里提出一些看法，仅供参考。

1．标准曲线的线性关系

（1）从预处理方法来看，以吹脱捕集最为简便，有的实验室测得相关系数 r 为 0.999 9，有的实验室 r 只有 0.96，可见这一方法的掌握程度尚有差别，国内应加强培训和技术交流。

（2）顶空法在国内比较普及和通用，技术人员掌握比较熟练，线性关系较好，除较难测定的三溴甲烷外，r 值大都在 0.99 以上。

（3）溶剂萃取法易于掌握，其标准曲线的 r 值均在 0.99 以上。

2．方法的最低检出限

（1）不同浓度各项目的方法最低检出限（MDL）见表 14-40 和表 14-41。一般而言，

3 种预处理方法无论用 GC-MS 法或 GC-FID（ECD）法检测，以吹脱捕集（PT）检出限最低，顶空法（HS）次之，而溶剂萃取法（LE）检出限最高，这是进入仪器样品量少所致。一般 PT 法比 HS 法 MDL 要低几倍至几十倍。因此在痕量有机污染物监测，如地表水或饮用水源地水中挥发性有机物监测中，以 PT 为首选的预处理方法。

（2）从 PT、HS、LE 3 种预处理方法，和 GC-MS、GC-FID、GC-ECD 3 种检测方法的 MDL 来看，无论选择哪种方法组合，都能满足地表水环境质量标准（GB 3838—2002）的标准限值要求。

（3）与 GB/T 17130—1997 HS-GC-ECD 测定水中挥发性卤代烃中规定的 MDL 相比（三氯甲烷 0.3 μg/L、四氯化碳 0.05 μg/L、三氯乙烯 0.5 μg/L、四氯乙烯 0.2 μg/L、三溴甲烷 1 μg/L），实际调查结果尚有差距。从仪器设备和参加考核人员的能力及参加考核单位的管理水平、技术综合能力来看，都是优秀级。这一问题尚需进一步探讨。但我们初步认为标准方法应作修订，这一敏感问题在我国现行的标准方法中（如油类、挥发酚、总氮等）都存在。

3. 我国有机污染物监测的质控指标体系

以 GC-MS 法或 GC-FID（ECD）法为主要手段的有机污染物分析，与以分光光度为手段的分析方法相比较，从仪器设备到方法体系，尤其是试样预处理方法都要复杂得多，对监测数据的影响更为复杂，在评价监测分析数据时应充分注意。因此水中有机污染物监测的质控指标体系尚不成熟，需要在做更多工作的基础上进行归纳和总结，提出一套实用的质控精密度和准确度允许限值。

参考文献

1. 张春勇. 误差与不确定度的探讨. 盐城工学院学报，1999，4：57-59.
2. 沙定国，刘智敏. 测量不确定度表示方法. 北京：中国科学技术出版社，1994.
3. 李慎安. 测量不确定度的概念与表达. 铁道技术监督，1997，2：23-25.
4. 费业泰. 误差理论与数据处理. 北京：机械工业出版社，2001.
5. 全国化工标准物质委员会. 分析检测质量保证. 沈阳：辽宁大学出版社，2004.
6. 邓勃. 数理统计方法在分析检测中的应用. 北京：化学工业出版社，1984.
7. 王亚芝. 水中 COD 测量不确定度的评定. 河北工业科技，2004，21（3）：9.
8. 陆燕宁. 红外分光光度法测定水中石油类的不确定度. 现代测量与实验室管理. 2003，6.
9. 邹云娣. 水中挥发酚的测量不确定度评定. 环境监测管理与技术，2004，16（2）.
10. 薛强，等. 原子吸收光谱法测定水中铅的不确定度分析. 职业与健康，2003，19（8）.
11. 王虎，游俊富，赵海山. ICP-AES 测定水中铜结果的不确定度评定. 光谱实验室，2002，19（2）.
12. 陈凌云. ICP-AES 法测定土壤中重金属的不确定度评定. 化学分析计量，2004，13（3）.
13. 邓清文. 用离子色谱仪测定水中的氟的不确定度. 环境污染与防治，2004，26（3）.
14. 陈小丽. 顶空气相色谱法测定水中苯的不确定度分析. 中国卫生检验杂志，2004，14（5）.
15. 黄江荣，杨立辉. 定电位电解法测定烟气中 SO_2 的不确定度分析. 中山大学学报论丛，2002，22（5）.

16. 国家环保局水和废水监测分析方法编委会编. 水和废水监测分析方法（第三版）. 北京：中国环境科学出版社，1989.
17. 国家环保局《指南》编写组. 环境监测机构计量认证和创建优质实验室指南. 北京：中国环境科学出版社，1994.
18. 国家质量技术监测局认证与实验室评审管理司编. 计量认证/审查认可（验收）评审准则宣贯指南. 北京：中国计量出版社，2001.
19. 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册（第二版）. 北京：化学工业出版社，1994.
20. 齐文启，吴怀民，孙宗光. 水质监测中存在的若干技术问题. 环境监测与管理技术，2001，13(6)：21-25.
21. 齐文启，吴怀民，孙宗光. 水质监测中存在的若干技术问题. 环境监测与管理技术，2001，14(1)：27-29.
22. 齐文启，孙宗光，李瑞琴. 亚洲地区环境监测实验室精度调查. 上海环境科学，2001，21(1)：32-39.

第十五章　目前环境标准中存在的一些问题

15.1 概述

用污染物排放标准判断排污单位是否做到达标排放，用环境质量标准评价环境质量现状，是我国目前各级环境监测中心站的重要任务。监测污染源和环境质量必须使用监测分析方法，只有选择合理的监测方法才能得到准确、可靠的监测数据，才能如实反映污染物排放情况和环境质量状况。

然而，我们在实际工作中经常遇到一些标准监测分析方法及环境质量标准、污染物排放标准中存在一些问题的情况，也经常有各级环境监测中心站提出类似的问题。许多环境标准的解释单位是国家环保总局或中国环境监测总站，作为总站的技术人员不能做出合理的解释甚感为难。本章就排放标准、质量标准和监测分析标准中的相关问题提出一些不成熟的看法，供相关编写人员在修订这些标准时参考。

15.2 污水综合排放标准（GB 8978—1996）

1. 一类污染物

一类污染物是指对人体健康和生态环境产生严重影响（即毒性较强）的污染物。但总镍、总银不应属于此类。民用不锈钢产品都含镍，我们每天都接触大量镍；自古以来，我国民间使用银饰品及餐具，银（0.5 mg/L）、镍（1.0 mg/L）都是低毒的，对生态环境和人体健康不会产生明显影响。

然而典型的 POPs 类污染物，如多环芳烃、多氯联苯，以及我国时有发生泄漏事故的氰化物，尽管属于对人体健康和生态环境产生严重影响的剧毒性物质，却未列入一类污染物名单严加控制。

2. 磷酸盐（以 P 计）

所有排污单位规定磷酸盐的一、二级排放标准分别为 0.5 mg/L 和 1.0 mg/L。

磷酸盐规定的监测分析方法是钼蓝比色法（《水和废水监测分析方法》，第三版）。在天然水和污水中，磷酸盐有多种存在形式，如正磷酸盐、缩合磷酸盐（偏磷酸盐、焦磷酸盐和多磷酸盐）和有机磷（如磷脂、草胺磷、甲基对硫磷等有机磷农药）。钼蓝法若将水样直接比色仅能测出正磷酸盐，然而该方法并不是将水样直接比色，而是用过硫酸钾，或 HNO_3-H_2SO_4 消解后，将各种形态的磷化合物转化为 PO_4^{3-} 比色测量。因此该方法测出

的磷酸盐应理解为总磷。

3. 有机磷农药

在该标准中同时又规定了元素磷及有机磷农药（以 P 计）、乐果、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷等有机磷项目，其限值标准见表 15-1。

表 15-1　有关磷的限值标准　　单位：mg/L

项目	一级标准	二级标准	三级标准
磷酸盐（以 P 计）	0.5	1.0	—
元素磷	0.1	0.1	0.3
有机磷农药（以 P 计）	不得检出	0.5	0.5
乐果（229）*	不得检出	1.0（0.135）**	2.0（0.260）
对硫磷（291）	不得检出	1.0（0.106）	2.0（0.212）
甲基对硫磷（263）	不得检出	1.0（0.118）	2.0（0.236）
马拉硫磷（330）	不得检出	5.0（0.470）	10.0（0.939）

*有机磷农药类的分子量；**有机磷农药的限值标准换算成的以 P 计的浓度（mg/L）。

有人提出“有机磷农药类限值标准不应高于总磷”的观点，这是一种误解。因为磷酸盐类是以 P 计，而农药类虽然限值标准是 1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L 或 10 mg/L，由于该数值是以农药类计算，表面看数值比较高，但若换算成 P，其最高值马拉硫磷的二级标准和三级标准仅为 0.470 mg/L 和 0.939 mg/L，也才为总磷标准的 1/2。即使 P 所占份额最高的乐果用有机磷农药（以 P 计）加以换算，其限值标准 0.5 mg/L，也仅变为 0.07 mg/L，因此表 15-1 中的规定尚未发现不合理的限值。

但是，表 15-1 中的有机磷农药数据显然是不合适的，其二、三级标准以 P 计都是 0.5 mg/L，马拉硫磷是我国常用的有机磷农药之一，其二、三类标准换算成 P 分别为 0.47 mg/L 和 0.94 mg/L，即使排水中只有这一种有机磷农药，浓度就会接近或超过有机磷农药的限值标准。因此该项指标存在问题。

4. 总磷测定的方法会导致测定结果偏低

在 GB 11893—89 中规定了 $K_2S_2O_8$ 消解或 HNO_3-$HClO_4$ 消解两种水样处理方法，因后者耗时，二次污染严重，所以目前绝大部分实验室均采用 $K_2S_2O_8$ 消解法。

当用 $K_2S_2O_8$ 消解时，加入 50g/L $K_2S_2O_8$ 4 ml 后，“1.1 kg/cm^2、120℃消解 30 min，待压力读数降至零后，取出放冷，用水稀释至标线”，这只适合于不含大量有机磷农药类或挥发性磷化合物的水样。在处理污染事故测定农药厂排水时使用标准方法 GB 11893—89 钼酸铵分光光度法，消解水样放冷后打开玻璃瓶塞定容时，闻到了浓烈的农药气味，几份车间排口水样测得总磷仅为 0.2～0.5 mg/L。当将水样“在 1.1 kg/cm^2、120℃消解 50 min 后，强制降压，将盛装水样的比色管趁热剧烈振摇数次，冷却至室温后定容至标线”，同一水样测得总磷在 0.9～1.4 mg/L 之间。这是由于有机磷农药易挥发，在闭管加热初期逸散至水样消解管的顶上空间，不能与水相中 $K_2S_2O_8$ 接触而被消解，冷却后开塞时造成了挥发损失。若趁热振摇，热的 $K_2S_2O_8$ 氧化能力较强，能将大部分有机磷农药氧化成 PO_4^{3-}。

此外，为了保证有机磷农药类全部转化为PO_4^{3-}，应将消解时间延长至50 min。

此外，用HNO_3-$HClO_4$消解处理，也不能用于农药厂污水和含挥发性有机磷化合物高的水样。因为这种消解方法没有闭管消解，一般都使用敞口消解方法，即使在试样烧杯或三角瓶上加盖，或者插上小漏斗，在消解初期也会使有机磷化合物部分挥发损失。

5．测定方法（GB 8978—1996 表 5）中的问题

我国监测分析方法的开发研究和标准化工作落后于“环境质量标准”和“污染物排放标准”的工作，因此 GB 8978—1996 中一些污染物没有推荐出合适的测定方法是可以理解的，如二氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、氯苯、邻（对）-二甲苯、苯酚、间-甲酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、丙烯腈、TOC等使用了“待颁布”、“待制定”等说明。

随着监测技术的进步，以上绝大部分污染物（项目）已有合适的测定方法可选用。但其中BOD“待颁布”引用的“重铬酸钾紫外光度法”、TOC“待制定”引用的“直接紫外荧光法”却是一种失误。因为从目前和未来的技术发展来看，不大可能用这类方法测定BOD或TOC。

按实验室认可 CNAL/ACOl 评审核查要求“5.4.2 方法的选择”一节中的规定，选择分析方法可优先使用国际、区域或国家标准发布的方法，实验室除了选择上述三类方法外，还可选择知名的技术组织或有关科学书籍和期刊公布的方法，或选择由设备制造商指定的方法等。因此，“待颁布”、“待制定”的用语取消后，按实验室认可原则推荐出相应的监测分析方法，更有利于标准的贯彻执行。

15.3 地表水环境质量标准（GB 3838—2002）

1．氨氮、硝酸盐氮和总氮标准

氨氮只是总氮的一部分这是人所共知的，因为水中的总氮除含氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮的无机态氮外，还有含氮的杂环有机化合物、有机胺类、蛋白质氮、氨基酸类等有机态含氮化合物。当水样中含氨氮比较高时，使用 GB 11894—89 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定总氮时，往往会出现氨氮大于总氮的数据（详见后述）。

该质量标准中Ⅴ类湖库水总氮是2.0 mg/L，而集中式饮用水源地硝酸盐氮是10 mg/L，也就是说单以总氮为评价指标时，劣 Ⅴ 类的湖库水也可作为饮用水源，这显然不够合理。此外，地表水Ⅰ～Ⅴ类氨氮的标准是0.15 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、1.5 mg/L和2.0 mg/L，其中Ⅲ～Ⅴ类标准与湖库水的总氮相同，也不够合理。其实“三氮”之间在水中存在着氧化-还原平衡，在光照和水温偏高时以硝酸盐氮为主，在深水底层的底泥上 0.5 m 处以氨氮为主，而亚硝酸盐氮不能稳定存在，更难以准确监测，因此 GB 3838—2002 中取消了亚硝酸盐氮的项目。

2．标准值和相应的监测分析方法

这部分存在两方面的问题，其一是配套的监测分析方法的检测限与地表水Ⅰ类、

Ⅱ类限值标准相同，在实际监测分析中不能使用；其二是方法来源栏目参考了《生活饮用水卫生规范》（中华人民共和国卫生部，2001 年），而该规范中根本不涉及相关内容。现详述如下：

（1）配套的监测分析方法检测限与标准限值相同，不能在实际中应用的项目与方法有：汞：冷原子吸收法（GB 7468—87）；镉：原子吸收分光光度法（GB 7475—87）；挥发酚：4-氨基安替比林分光光度法（GB 7490—87）；2,4-二硝基甲苯：气相色谱法（GB 13194—91）；联苯胺：《水和废水监测分析方法》第四版；四乙基铅：双硫腙比色法，联苯胺等。

(2) 该标准的“表 3 集中式生活饮用水地表水源地特定标准限值”和“表 5 补充项目分析方法”中，大量引用了《生活饮用水卫生规范》（中华人民共和国，2001 年）中的内容。该规范是卫生部以卫法监发[2001]161 号文发布的，于 2001 年 9 月 1 日起实施。

此规范本身并没有列出监测分析方法，只是在“6.水质监测”的“6.1 水质检测方法”，应符合国家标准 GB 5750—85《生活饮用水标准检验方法》的规定。

GB 5750—85《生活饮用水标准检验方法》中包括的项目很少，仅有 35 项，即色、浑浊度、臭和味、肉眼可见物、pH 值、总硬度、铁、锰、铜、锌、挥发酚类、阴离子合成洗涤剂、硫酸盐、氯化物、溶解性总固体、氟化物、氰化物、砷、硒、汞、镉、铬（六价）、铅、银、硝酸盐氮、氯仿、四氯化碳、苯并[a]芘、DDT、六六六、细菌总数、总大肠菌群、总 α 放射性、总β放射性。

然而，在 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》的“表 6 特定项目分析方法中”，方法来源栏目的二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、环氧氯丙烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、氯丁二烯、六氯丁二烯、苯乙烯、乙醛、丙烯醛、三氯乙醛、异丙苯、三氯苯、四氯苯、六氯苯、二硝基苯、2,4,6-三硝基甲苯、2,4-二硝基氯苯、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、苯胺、联苯胺、丙烯酰胺、丙烯腈、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯、水合肼、锑、钡、钒、钛、钼、钴、四乙基铅、松节油、苦味酸、丁基黄原酸、环氧七氯、甲萘威、溴氰菊酯、黄磷等 40 余项都是参照了标准中并未涉及的项目，更不可能有相应的检验分析方法。

此外，GB 3838—2002 中的松节油、苦味酸、丁基黄原酸、甲萘威、溴氰菊酯、黄磷等项目的检验分析方法引自《生活饮用水卫生规范》，但该规范中并不存在这些项目，更没有配套的监测分析方法。

（3）集中式饮用水源地硝酸盐氮是 10 mg/L，然而我国现行的饮用水标准硝酸盐氮是 20 mg/L，显然 GB 3838—2002 该项目不够合理。

（4）该标准中的硝基苯限值标准过分严格，其 0.017mg/L 的标准值是照抄了美国的基准。在从基准转变为环境质量标准时，根据污染物的毒性应放宽 10～100 倍，对于剧毒和高毒性化学物质一般放宽 10～50 倍，而硝基苯并非剧毒和高毒性污染物，而是一般有毒有害化学品，并且我国饮用水标准中目前还未规定硝基苯的项目，因此 0.017 mg/L 的规定过严。2005 年 12 月 13 日吉林双苯厂爆炸事故后，我们应对该标准进行反思，前苏联和现在俄罗斯的地表水环境质量标准中硝基苯是 0.2 mg/L，水流入俄罗斯境内尽管达到该国标准，而超过我国标准也是不合理的。

15.4 城镇污水处理厂污染物排放标准（GB 18918—2002）

目前建成区的扩大和环保政策的强化，各级大中城市都在建设污水处理厂，本标准的颁布对于环保监督、检查起到了重要作用。

我们在北京市清河污水处理厂和吴家村污水处理厂进行环保验收时，使用该标准遇到了一些问题。主要问题有：

（1）标准中 COD 和 BOD 的三级排放浓度分别是 120 mg/L 和 60 mg/L。同时备注中说明，当 COD＞350 mg/L 时去除率应大于 60%，即使 COD＝350mg/L，去除率在 65%时 COD 排放仍为 227 mg/L，仍然是超标的。BOD 也同样存在这样的问题。

目前 COD 是实施总量控制的指标之一，应在限制排放浓度的同时，注明排放总量应符合当地环保行政主管部门批复的总量指标。

（2）取样与监测一节中要求：pH、水温、COD 等主要水质指标安装在线监测装置。

实际情况往往是为了要给建成区扩大预留处理容量，城镇污水处理厂设计规模一般较大，而一期工程验收时规模较小，没有安装在线监测装置。

此外，标准中还规定“取样频率为至少每两小时一次，取 24 h 混合样，以日均值计算”。其中存在的问题有：

①在 pH、水温尚未实现在线监测时，不能测定混合样。

②BOD 目前尚不能在线监测，而该标准中 BOD 是必测项目，按规定应 2 h 采样一次，取 24 h 混合样测定，但 BOD 水样即使在 0～4℃保存也必须在 6h 内开始培养测定，也就是说第 4 个样采集后第 1 个样已经过期，这样混合后就不能测出准确结果了。

③标准中表 3 为水污染监测分析方法，应重点考虑一些实用性。其中测定总汞的 GB 7468—87 冷原子吸收分光光度法检测限很难达到 0.1 μg/L，因为该方法使用的 253.7 nm 线受水气和有机气氛影响较大，而且使用的 $KMnO_4$ 空白也很高（见附录）。总硒的最佳测定方法是原子荧光法（见 HJ/T 91—2002 及《水和废水监测分析方法（第四版）》），所使用的（GB 11902—89）2,3-二氨基萘荧光法试剂依赖进口，难以购买，而且荧光分光光度计在监测系统尚未普及。“测定下限”即定量下限，在总氰化物测定的 3 个标准方法中，GB 7486—87 都未提及测定下限，只有《水和废水监测分析方法（第四版）》中硝酸银滴定法适用于测定含氰化物 1 mg/L 以上的水样，并不是 0.25 mg/L；吡啶-巴比妥酸比色法测定下限是 0.001 mg/L 而不是 0.002 mg/L。

此外，测定可吸附有机卤化物（AOX）的微库仑法不少监测站都反映没有监测设备。

COD 监测方法 GB 11914—89 规定检测限是 10 mg/L，因此，本标准中的测定下限 30 mg/L 是合理的。过去测定 COD 对实验用水未做强调，在 HJ/T 91—2002《地表水和污水监测技术规范》中要求使用蒸馏水，这样检测限仅为 5 mg/L，测定下限为 15 mg/L。在执行该标准时应注意。

15.5 土壤环境质量标准（GB 15618—1995）

目前，随着工业的发展和人类活动的增加，污染物质在土壤中大量积蓄，造成日益

严重的土壤污染，还导致农作物和地下水系的污染，给人体健康和生态环境造成危害，且其恢复往往又比较困难，故控制土壤污染成了当务之急。针对不同的国情，制定相应的土壤环境质量标准是防治土壤污染的必备条件。

要开展土壤监测，就必须首先建立相应的土壤质量标准、土壤监测分析方法标准和规范的采样、制样方法。近年来，土壤污染已引起各国政府的重视，并相继建立了一些标准方法和规范。由于各国的标准方法和规范差异较大，往往造成土壤监测的数据缺乏可比性，国际标准化组织已开始着手制定有关土壤质量的标准方法，并得到了许多国家的支持和采用。我国现行的土壤环境质量标准尚存在一些不尽如人意之处。在污染事故调查，尤其是重金属尾矿对土壤的影响时，用标准中规定的全溶方法显然存在一些不合理之处。

在 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》中，规定了土壤中 Cd、Hg、As、Cu、Pb、Cr、Zn 及 Ni 总量和六六六、DDT 的三级环境质量标准。土壤环境质量标准选配分析方法除六六六和 DDT 按 GB/T 14550—93 分析方法外，其余暂采用：

①《环境监测分析方法》，1983，城乡建设环境保护部环境保护局；

②《土壤元素的近代分析方法》，1992，中国环境监测总站，中国环境科学出版社；

③《土壤理化分析》，1978，中国科学院南京土壤研究所，上海科技出版社。

与其配套的土壤采样与制样标准方法以及土壤中汞、砷、铜、铅、锌、镉、镍及铬的总量分析方法也逐步制定出来。

15.5.1 国内的其他土壤标准

我国的农业、林业、地质以及卫生部门已相继制定了一些有关土壤质量的行业或国家标准和规范（见表 15-2），有些标准方法或规范，在土壤环境监测过程中可供参考。

表 15-2　我国其他行业已制定的有关土壤质量的标准和规范

编号	名称
GB 11728—89	土壤中铜的卫生标准
GB 8093—87	土壤中砷的卫生标准
DZ/T 0145—94	土壤地球化学测量规范
GB 7830—87	森林土壤样品的采集与制备农业环境监测技术规范（土壤部分）
GB 7172—87	土壤水分测定法
GB 7833—87	森林土壤含水量的测定
GB 7845—87	森林土壤颗粒物（机械组成）的测定
GB 7859—87	森林土壤 pH 值的测定
GB 7860—87	森林土壤交换性酸的测定
GB 7861—87	森林土壤水解性总酸的测定
GB 7863—87	森林土壤阳离子交换量的测定
GB 7864—87	森林土壤交换性盐基总量的测定
GB 7867—87	森林土壤盐基饱和度的测定
GB 7873—87	森林土壤矿质全量（二氧化硅、铁、铝、钛、锰、钙、镁、磷）分析方法
GB 9834—88	土壤有机质的测定法
GB 11219.1—89	土壤中钚的测定萃取色层法
GB 11220.1—89	土壤中铀的测定 CL-5209 萃淋树脂分离 2-（5-溴-2-吡啶偶氮）-5-二乙氨基苯酚分光光度法
GB 11743—89	土壤中放射性核素 γ 能谱分析方法

15.5.2 ISO 及发达国家的相关标准

1. ISO 的标准

ISO 从 1993 年起陆续颁布了一些与土壤质量有关的标准方法（见表 15-3），已得到欧洲各国的支持和采用。ISO 在统一和规范土壤质量标准方面，起到了积极的作用。

表 15-3 ISO 有关土壤质量的标准和草案

编号	名称
ISO 11264	土壤质量　理化分析用土壤样品的制备
ISO 10390	土壤质量　土壤 pH 值的测定
ISO 10381.1/DIS	土壤质量　采样设计导则（草案）
ISO 10381.2/DIS	土壤质量　采样技术导则（草案）
ISO 10381.3/DIS	土壤质量　采样安全导则（草案）
ISO 10381.4/DIS	土壤质量　自然土壤和农业土壤调查导则（草案）
ISO 10381.5/DIS	土壤质量　城市和工业区土壤污染调查导则（草案）
ISO 10382.6	土壤质量　用于好氧菌评价的土壤样品收集、处理和贮存导则
	土壤质量　火焰和石墨炉原子吸收测定
ISO/DIS 11047	土壤中镉、铬、钴、镍、铜、铅、锰和锌
ISO 10693	土壤质量　碳含量的测定容量法
ISO 10694	土壤质量　有机碳和总碳的测定（元素分析）
ISO 11046	土壤质量　土壤中矿物油的测定 IR 法和 GC 法
ISO 11047	土壤质量　水溶性和酸溶性硫化物的测定
ISO 11260	土壤质量　阳离子交换量和盐基饱和度的测定（用氯化钡）
ISO 11261	土壤质量　土壤中总氮的测定（改进的凯氏氮法）
ISO 11263	土壤质量　磷的测定溶解于碳酸氢钠溶液的磷的测定
ISO 11265	土壤质量　土壤电导的测定
ISO 11266	土壤质量　好氧环境有机物生物降解实验室测试导则
ISO 11268.1	土壤质量　污染物对蚯蚓的影响第一部分毒性的测定
ISO 11269.1	土壤质量　污染物对植物影响的测定第一部分对根系生长的影响测定
ISO 11269.2	土壤质量　污染物对植物影响的测定第二部分化学物质对高等植物生长的影响
ISO 11465	土壤质量　土壤中干物质和水分的测量（重量法）
ISO 11466	土壤质量　用王水浸提土壤中微量元素
ISO 13536	土壤质量　用 pH=8 的氯化钡溶液测定潜在阳离子交换量和可交换阳离子

2. 美国标准

美国没有国家标准方法和规范，主要以行业或协会的标准方法或规范为主。有关土壤质量的标准和规范主要有 EPA 方法和美国测试与材料学会（ASTM）标准，ASTM 建

立的有关土壤采样的标准方法已被许多国家采用（如日本与加拿大等）。美国有关土壤的标准主要以采样和质量控制为主，现有标准见表 15-4。

表 15-4 美国 EPA 和 ASTM 的有关土壤环境质量标准

编号	名称
EPA /600/8289/046	土壤采样质量保证导则
EPA 2600/42832020	土壤采样的准备规范
EPA 112：G91/12	挥发性有机物的采样和分析方法
ASTM D4547	测试挥发性有机物的废弃物和土壤的采样方法
ASTM D4220	土壤样品的保存和运输方法
ASTM D1452	用螺旋土钻采样器的采样方法
ASTM D1587	用薄管采样器的采样方法
ASTM D3550	用环形衬管式采样器的采样方法
ASTM D1586	用劈管式采样器的采样方法
ASTM 3550	土壤样品的定性描述方法

3. 英国标准

英国标准局（BSI）于 1988 年颁布了《潜在污染土壤的调查规范（草案）》（DD 175：1988），该规范规定了一般土壤污染调查的程序和方法，包括准备、布点方法、样品采集数量、样品采集方法、质量控制及报告编写等内容。此外，还积极采纳了 ISO 的有关土壤采样与制样标准。

4. 日本标准

日本对土地污染的调查结果表明，造成污染的原因主要有化学工业、电镀业、电机制造业等。土壤中的主要污染物有 Pb、六价铬、Hg 等重金属，最近几年又发现了三氯乙烯和四氯乙烯的污染。在调查的 177 件土壤污染事故中，有 75 件除土壤受到污染外，周围环境也受到了不同程度的影响，还有 63 件导致地下水受到污染，主要污染物是三氯乙烯和四氯乙烯。

从 1992 年日本地下水调查结果来看，仍然是三氯乙烯和四氯乙烯造成的污染远比其他污染物造成的污染事故多。从这类有机氯化合物的性质来看，其不易受土壤颗粒和土壤有机质吸附，因此土壤一旦受到这类污染物的污染，即渗到地下水中，造成地下水的污染。所以在制定这类污染物的控制政策、法规时，应该从土壤和地下水两方面综合考虑。

环境标准要根据环境污染的现状、科学技术水平以及人们认识的提高，适时加以修订。1991 年 8 月日本环境厅通过中央环境审议会答辩，修订了 Cd 等 10 项标准，又于 1994 年 2 月开始增加了三氯乙烯等 9 个有机氯化合物、西玛嗪等 4 项农药和除草剂，加上苯和 Se，共增加了 15 个项目的土壤环境限制标准。Pb 和 As 的标准也有了改变。在制定土壤环境标准时，特别设立了浸出液（将土壤和 10 倍量的水混合，将污染物浸出）标准。除 Cu 以外，规定了浸出液中 24 种污染物的浓度。Cu、Cd 和 As 规定了与《农用地土壤污染防治法》同样的标准值。修订后的环境标准见表 15-5。但此土壤环境标准不适用于

原材料堆置场、废物填埋场等特殊用途场所的土壤评价和污染物限制标准。此外，同土壤环境标准配套的监测分析方法也做了许多改进。

表 15-5 日本土壤污染的环境标准

项目	环境标准
Cd	浸出液 0.01 mg/L 以下，农用土地生产的米 1 mg/kg 以下
总氰	浸出液不得检出
有机磷（指对硫磷、甲基对硫磷、甲基 1059、EPN）	浸出液不得检出
Pb	浸出液 0.01 mg/L 以下
As	浸出液 0.01 mg/L 以下，农用地土壤 15 mg/kg 以下
六价铬	浸出液 0.05 mg/L 以下
总汞	浸出液 0.000 5 mg/L 以下
烷基汞	浸出液不得检出
PCB	浸出液不得检出
Cu	农用地土壤 125 mg/kg 以下
二氯甲烷	浸出液 0.02 mg/L 以下
四氯化碳	浸出液 0.002 mg/L 以下
1,2-二氯乙烷	浸出液 0.004 mg/L 以下
1,1-二氯乙烯	浸出液 0.02 mg/L 以下
顺式-1,2-二氯乙烯	浸出液 0.04 mg/L 以下
1,1,1-三氯乙烷	浸出液 1 mg/L 以下
1,1,2-三氯乙烷	浸出液 0.006 mg/L 以下
三氯乙烯	浸出液 0.03 mg/L 以下
四氯乙烯	浸出液 0.01 mg/L 以下
1,3-二氯丙烯	浸出液 0.002 mg/L 以下
秋兰姆	浸出液 0.006 mg/L 以下
西玛嗪	浸出液 0.003 mg/L 以下
杀草丹	浸出液 0.02 mg/L 以下
苯	浸出液 0.01 mg/L 以下
Se	浸出液 0.01 mg/L 以下

15.5.3 我国土壤环境质量标准制定中的问题

我国 1996 年 3 月实施的《土壤环境质量标准》（GB 15618—1995）中规定了土壤中污染物的最高允许浓度指标值及相应的监测方法，并根据土壤的应用功能和保护目标把土壤环境质量分为三类标准，这很适合我国国情。在标准的分级中将自然背景分为一级标准，也比较合理。显然，在标准编写过程中使用了“七五”攻关土壤环境背景值的重要研究成果，但其中还存在一些问题需做改进。

（1）应采用更合适的浸提方法。

在“七五”土壤环境背景值研究中，我国采用的土壤消解方法与其他各国不甚相同。我们主要使用了 HCl-HNO_3-HF-$HClO_4$ 全溶的方法，而其他各国在土壤背景值调查中采用了不同的分解方法。例如，日本用 HNO_3-H_2SO_4-$HClO_4$ 法，美国用 HCl-HNO_3 法，英国用 HNO_3 法，其他众多国家使用王水提取，这些都不是土壤全溶的方法。我们用 HCl-HNO_3-HF-$HClO_4$ 法对几类土壤中 Pb、Cd、Cr、Ni、Cu、Zn、Mn 等元素的溶出情况进行了比较。结果表明：Cd、Cu、Mn、Zn 较容易溶出，溶出比均在 80%以上；其次是 Ni、Pb、Cr，溶出比为 53%～67%。这是因为 Pb、Cr 等主要包藏在土壤矿物晶格中，只有用 HF 才能破坏这类矿物晶格，将 Pb、Cr 溶出。

在制定土壤环境标准时，规定了土壤中各重金属成分的含量，而土壤矿物晶格中包藏的重金属一般不会对植物和环境造成危害和污染。因此，我们认为似乎采用其他各国用于“有害废物毒性鉴别”中的浸提方法更为合理。例如，前述的日本的方法也值得参考，或者通过研究选取合适的浸提剂、浸提条件等，在此基础上制定出我国重金属的土壤环境质量标准。

此外，为了监测出土壤中重金属的形态，例如有机汞、有机砷、Cr（Ⅵ）、Cr（Ⅲ）、As（Ⅲ）、As（Ⅴ）等采用全溶的方法也是不行的，也必须选用合适的浸提剂和浸提条件制备待测试液。

（2）应增加有机污染物的项目。

从目前“环境质量标准”制定的趋势来看，有机污染物越来越引起世界各国的重视。所以还需在调查研究的基础上制定出挥发性、半挥发性和不挥发性有机污染物的控制标准，才符合我国有机污染日趋严重的现状。另外，制样方法也与重金属项目不同。我国 1994 年 1 月开始实施的《土壤质量　六六六和 DDT 的测定》（GB/T 14550—93）中，规定用索式提取法制样，也是测定了土壤中六六六和 DDT 的总量。由于六六六和 DDT 是人工合成的农药，土壤的自然背景中确实少见，因此这种制样方法是比较合理的。

总之，在采样、制样和样品保存等方面应尽快做出规定。如浸提处理究竟用什么作为浸提剂、用什么浸提方法、具体使用什么浸提参数、用什么浸提液及其浓度，都需在研究的基础上进行标准化，否则制定出来的标准将难以执行。

15.5.4 土壤环境标准中规定的制样方法

土壤环境质量标准的限值与样品的制备方法密切相关，全溶量与浸提量肯定不同，而浸提液与浸提条件不同，结果也会相差甚远。因此在制定标准时不仅是限值，而采样、制样方法至关重要。

（1）测定 Cd、总氰、Pb、六价铬、As、总汞、烷基汞、PCB 及 Se：

①土样的采样：现场将采集的土壤放入玻璃瓶或对测定项目无吸附作用的容器中，需在采样后马上进行浸提，否则应将土样放在暗处保存，并尽可能地减少放置时间，尽快进行以下步骤：

②制样：将土壤自然风干，去除沙砾、石块、木棒、杂草等异物，将土块和团粒粉碎后，全量通过孔径为 2 mm 的尼龙筛，并混合均匀。

③浸提：用 HCl 将纯水调至 pH 5.8～6.3 作为浸提剂，将土样（g）和浸提剂（ml）按重量体积比以 10%相混合，并使混合液在 500 ml 以上，将盛样瓶放在振荡器上，常温（20℃）、常压（101.325 kPa）下，以 200 次/min 且振幅为 4～5 cm，连续振荡 6h。

④测定溶液制备：振荡后将盛样瓶静置 10～30 min，以 3 000 rp/min 离心分离 20 min 后，上层清液用 0.45 μm 的膜滤器过滤，取定量滤液进行测定。

（2）测定二氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1-二氯乙烯、顺式-1,2-二氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、1,3-二氯丙烯及苯等有机物：

①土样的采集：上述污染物质挥发性强，现场采集的土样存放在玻璃瓶中，应充满不留顶上空间。要尽快进行以下步骤，否则要在 4℃以下的暗处保存。当测定 1,3-二氯丙烯时必须冷冻保存。

②制样：将土壤中直径超过约 3 mm 的石块、木棒等异物除去。

③浸提：用 HCl 将纯水调至 pH 5.8～6.3 作为浸提剂，用带旋盖三角瓶作浸提容器，在瓶中预先加入磁搅拌子，按重量体积比 10%的比例加入土样（g）和浸提剂（ml）[预先在带盖塞的三角瓶中加入磁搅拌子，称出其重量，然后加满浸提剂，密塞后再称其重量，两者之差即为三角瓶的容量（ml）。每次浸提都需将三角瓶和搅拌子配套使用，以后不必再通过称量测定容量]。迅速密塞，容器内混合液应在 500 ml 以上，并且容器内不留液上空间（需预测相当于每克土样使用的浸提剂毫升数，根据前述的三角瓶容量测定结果，调整加入浸提剂的准确体积）。

在常温、常压下用电磁搅拌器连续搅拌浸提 4 h（要调整搅拌子的位置，以使土样和浸提剂混合均匀，且注意在浸提过程中不能使试样发热升温）。

④测定溶液的制备：浸提完毕后将盛样瓶静置 10～30 min，用玻璃注射筒吸取上清液，将注射筒与 0.45 μm 膜滤器连接，挤压注射器内筒，排出空气及最初数毫升溶液，然后用具塞试管接滤液，准确吸取滤液进行测定（在分取溶液及测定过程中，要切实注意测定成分的挥发损失）。

（3）测定有机磷、秋兰姆、西玛嗪及杀草丹等农药类：

①土样的采集：将土样放入玻璃瓶或不吸附待测成分的试样瓶中，在不能马上进行浸提时，应冷冻保存，并尽快做以下步骤试验。

②制样：将土样自然风干，除去石块、沙砾、木棒、树叶等异物，将土块和颗粒磨碎至全量通过孔径为 2 mm 的尼龙筛，并混合均匀。

③浸提：除混合液需达到 1 000 ml 外，其余步骤同②。

④测定溶液的制备：同前述②。

15.6 水中油类监测存在的问题与解决办法

我们现在的石油类和动植物油的测定 GB/T 16448—1996 中，尚存在一些不完美之处：试样体积为 500 ml，使用光程为 4 cm 比色皿时，该方法的检出限为 0.1 mg/L；试样体积为 5 L 时，通过富集后其检出限为 0.01 mg/L。这一说法存在原则性错误，因为检测限是方法体系的特有属性，增加采样体积和浓度只能提高方法的检测能力，使本来未检出的低含量成分能检测出来，并不能降低方法的检出限。水样为 500 ml 时，计算浓度时是乘

2 才为 mg/L；若 5L 水样需除以 5，这改变不了检测限。

此外，本标准在采样时规定“当只测定水中乳化态和溶解性油类物质时，应避开漂浮在水体表面的油膜层，在水面下 20～50 cm 处取样”。浮油除耗水中溶解氧之外，还影响水中和空气中的氧交换，对水质的影响远远比溶解油大，且我国地表水和污水并未规定只测溶解油，标准中的规定也与油类排污的总量控制相矛盾。

15.6.1 前言

在水和废水监测技术中，油类监测存在的问题较多，从采样、样品保存、制备到监测技术、质控和标准物质选择等都缺少明确的技术规定。全国各地对油类监测提出的问题也较多。我们利用日本 JICA 提供的资金，就油类的监测技术等一系列问题进行了调查和实验研究，并在此基础上制定了一系列技术规定，供全国各级环境监测（中心）站使用。

15.6.2 调查过程与结果

1. 关于油的调查

1998 年 2 月中国环境监测总站以水字[1998]文《关于调查水质油类监测问题的通知》发至全国各省、直辖市及部分城市环境监测站。通知如下：

为了了解我国水质油类监测中存在的问题，拟向贵站进行如下调查：

①你站在监测水质中的油时使用什么标准物质系列？标准物的来源？

②你站使用什么监测方法？

③使用紫外法、红外分光法和非分散红外法测定同一水样时存在的误差有多大？（最好用数据加以说明）

④使用不同标准物质测定同一水样时误差有多大？（最好附数据说明）

⑤你单位有无红外分光光度计？

请对水中油类的采样、制样、标准物质使用及测定方法等提出你们的意见和建议。

请于 3 月中旬之前将上述问题的回复函件寄至总站水室。

从回函情况来看，江苏省、南京市、沈阳市、广州市、武汉市等监测站十分重视，提出在油类监测中存在问题，并对问题进行了分析，提出了解决问题的办法。多数省市没有回函。

2. 油类的调查结果汇总

表 15-6 是各回函监测站关于使用油标样及测定方法的汇总。许多监测站对油的监测技术提出了很好的建议，经过整理总结如下：

表 15-6　调查结果汇总

单位	油标样	来源	测定方法
上海市站	大庆原油	上海炼油厂	地面水监测使用紫外法； 工业废水和生活污水使用重量法
江苏省站	地表水：0 号柴油、15 号机油	市售	紫外法
	海网监测：20 号重柴油	市售	重量法
	其他：总站油标样、大庆原油、正十六烷：姥鲛烷：甲苯（体积比 5∶3∶1）标样	市售或总站	非分散红外法
陕西省站	原油、15 号、20 号机油		紫外法、重量法、荧光法（初步研究）
辽宁省站	地面水监测：汽油 23.3%、柴油 10#23.3%、机油 20#23.3%、食用油 30%混合物	辽宁省站配制	紫外法 重量法 非分散红外法
	污染源监测：标准油	国家环保局标样所	
河南省站	车用机油；对于污染严重的污染源则采用该污染源水样中的石油醚萃取物作标准物质		紫外法
河北省站	20 号重柴油	炼油厂	紫外法
广西省站	使用被污染水体中的石油醚萃取物作标准物质；或在实验室中按污染水体中油类可能存在的组成、比例自行配置标准		紫外法 重量法 荧光法
广东省站	20 号、25 号、30 号、40 号、50 号机油，0 号柴油。以 20 号机油为主。有时也根据当地监测站提供的本地油作标准	广州石化公司	紫外法 重量法
四川省站	15 号机油	市售	对地表水、地下水等油类含量较低的样品：紫外法 对生活污水等含量较高样品：重量法
浙江省站	15 号机油	杭州炼油厂	紫外法
内蒙古自治区站	正十六烷∶异辛烷∶苯（体积比为 65∶25∶10）标样		红外法
甘肃省站	0 号重柴油（全省统一，省站提供）	兰州炼油厂	紫外法 重量法
山东省站	机油、重柴油（全省统一，省站提供）	胜利炼油厂、齐鲁石化炼油厂	紫外法 重量法
宁夏回族自治区站	正十六烷∶异辛烷∶苯（体积比为 15∶15∶10）标样	市售	非分散红外法（低浓度时用） 重量法（高浓度时用）
武汉市站	50 号机油	市售	紫外法 红外法（IR440 型，日本岛津） 非分散红外法

单位	油标样	来源	测定方法
广州市站	20 号重油或从待测水样中萃取油品	石油公司	紫外法（UV2100 型，日本岛津）
沈阳市站	20 号重油	抚顺石油二厂	紫外法（751G 型，上海分析仪器厂） 红外法（JDS—100 型）
连云港市 站	20-3 油标	国家海洋环境监测中心	紫外法
南昌市站	20 号重油	南昌市特种油供应站	紫外法
镇江市站	0 号柴油	南京栖霞山炼油厂	紫外法
（江苏）盐城市站	15 号机油、20 号重柴油		紫外法
深圳市站	20-3 油标	大连国家海洋环境监测中心	紫外法
云南省站	15 号机油	工业用油	紫外法（含量低时） 重量法（含量高时）
天津市站	20 号重柴油 正十六烷：异辛烷：苯（体积比为 65：25：10）标样	大连海洋环保研究所	紫外法（地面水时） 重量法（分析动植物油时） 非分散红外法（其他废水）
福州市站	大港原油	省站统一发放	紫外法

3. 不同测定方法测量同一水样的误差

从回函中发现基本上无监测站从事过紫外法、红外法、非分散红外法测定同一水样的比较和误差的分析研究工作。大部分监测站未配备红外分光光度计。

（1）南京市对长江水样油类监测结果见表 15-7：

表 15-7 长江水样油类监测结果（南京） 单位：mg/L

分组	非分散红外法	紫外法
A1	0.17	0.22
A2	0.26	0.31

南京市站有吉林北方光电技术应用研究所生产的 JDS-100 型红外测油仪，其他江苏省辖市站及江苏省环境监测中心均无红外分光光度计。

（2）内蒙古自治区站用红外法测定同一水样时结果见表 15-8：

表 15-8 内蒙古自治区站监测结果

样品编号	测定值/（mg/L）	相对偏差（%）
81401	7.5	3.3
81401	8.0	
9044	28.5	0.0
9044	28.5	

（3）山东省站用机油作标准物质在 225 nm 比色和用重柴油作标准物质在 254nm 比色测定样品，相对误差见表 15-9：

表 15-9　山东省站监测相对误差

项目	样品					
	1	2	3	4	5	6
225 nm/（mg/L）	1.13	0.942	0.870	1.01	1.23	1.40
254 nm/（mg/L）	0.774	0.704	0.618	0.670	0.780	0.920
相对误差（%）	46.0	33.8	40.8	50.7	57.7	53.3

（4）沈阳市站以 20 号重柴油作标准物质，配成 40 mg/L 的标准样品，分别用红外法、紫外法、重量法测定，结果见表 15-10：

表 15-10　沈阳市站监测结果

分析方法	萃取试剂	测定结果/（mg/L）
红外法	经提纯的 CCl_4	39.10
紫外法	石油醚（60～90℃）	24.00
重量法	石油醚（30～60℃）	41.10

（5）广州市站以 0 号柴油、20 号重油和煤油 3 种不同油类作标准物，对同一工厂废水样品进行测定（选取各油类的最大吸收峰），结果见表 15-11：

表 15-11　广州市站监测结果

标准油	波长/nm	样品 1	样品 2	误差（%）	
				样品 1	样品 2
20 号重油	256	0.31	6.58	25.6	25.3
0 号柴油	253	0.18	3.81	17.2	17.3
煤油	200	1.21	26.0	14.8	14.6

取 0 号柴油、20 号重油和煤油 3 种不同油类以相同体积混合，其浓度为 0.25 mg/L，用这 3 种油类的标准物进行测定，结果见表 15-12：

表 15-12　以 3 种不同油类为标准物的监测结果

标准油	波长/nm	混合已知样/（mg/L）	实测值/（mg/L）	相对误差（%）
20 号重油	256	0.25	0.29	16.0
0 号柴油	253		0.14	44.0
煤油	200		3.82	357

（6）广东省站用由茂名监测站提供的茂名石油公司的油品作标准，另用 20 号机油作标准油进行比较，结果见表 15-13：

表 15-13　广东省站监测结果

20 号机油作标准油							
分析编号	1	2	3	4	5	6	7
标准系列含量/mg	0.00	0.20	0.40	0.80	1.20	2.00	2.50
信号值	0.000	0.011	0.025	0.048	0.075	0.122	0.153
减空白后信号值	0.000	0.011	0.025	0.048	0.075	0.122	0.153
$a=0.000\,2$　$b=0.061\,3$　$\gamma=0.999\,8$							
由茂名监测站提供的茂名石油公司的油品作标准							
标准系列含量/mg	0.00	0.20	0.40	0.80	1.20	2.00	2.50
信号值	0.001	0.143	0.287	0.571	0.854	1.416	1.765
减空白后信号值	0.000	0.142	0.286	0.570	0.853	1.415	1.764
$a=0.003$　$b=0.706$　$\gamma=0.999\,9$							

（7）武汉市站在监测水中矿物油时使用 50 号机油作标准物质，配制标准系列，方法如下：称取 0.10 g 50 号机油用 CCl_4 稀释至 100 ml A 级容量瓶中，得 1 000 mg/L 标准贮备液；取此溶液按下表毫升数稀释至 25 ml，配成标准系列，再各取 10 ml 扩散于 600 ml 自来水中，往自来水中加 2 ml 浓硫酸、10 g NaCl，萃取静置分层后，取 CCl_4 相测定，1998 年 3 月 5 日绘制的标准工作曲线见表 15-14：

表 15-14　武汉市站监测结果

项目	0	1	2	3	4	5	6
标准油使用体积/ml	0	1.00	2.00	3.00	5.00	7.00	10.00
CCl_4 中浓度/（mg/L）	0	40.00	80.00	120.0	20.00	280.00	400.00
水中浓度/（mg/L）	0.00	0.80	1.60	2.40	4.00	5.60	8.00
T_0/T	0.00	96.9/80.2	96.9/70.4	96.7/51.7	96.7/33.4	96.7/21.2	96.7/10.1
A		0.082	0.139	0.272	0.462	0.659	0.981
标准工作曲线	$y=0.124x-0.026$　$\gamma=0.998$　$DL=0.02$mg/L						

仪器工作条件为：波长范围 2 700～3 400 nm；扫描方式：连续扫描；速度：2。

（8）天津市站使用紫外法和非分散红外法测定同一水样时结果见表 15-15：

表 15-15　天津市站监测结果

项　目	样　品					
分析方法	1	2	3	4	5	6
紫外法	0.038	0.081	0.106	0.089	0.065	0.119
非分散红外法	0.8	0.5	1.7	0.7	0.7	0.8
误差	0.8	0.4	1.6	0.6	0.6	0.7

15.6.3 油监测中存在的问题分析及解决办法

1．关于油的概念

（1）关于“水中油”和只测溶解油“在水面下 20～50 cm 处取样”的概念不够确切，油本身在水中的溶解度很低，所以不可把环境水中油称之为“水中油”。油在水中以浮油（悬浮态）、乳化态和极微量溶解态存在，如果按“水中油”监测，而不把浮油、乳化油包括在内，则监测数据不能把握油类的污染实态。

（2）有的把油称为“石油类”也不够合理，油类成分极其复杂，我国地表水几乎都受纳生活污水，不可避免动植物油的污染，且石油类也多种多样。

因此，应把“石油类”改为“油类”的概念，即油类——矿物油和动植物油的总称，即在 pH≤2（HCl 介质）能被 CCl_4（或其他萃取剂）提取的物质。

（3）日本关于油类的定义为：

①正己烷提取物。在 80℃将正己烷挥发后的残留物。

②CCl_4 提取物，HCl 酸化至 pH 4（甲基橙变红），40 ml CCl_4 分次洗水样容器，再加 20ml CCl_4，萃取振摇 50 min。

（4）我国近期有关规定：按我国 GB/T 16488—1996 对油类的定义如下：

①石油类：用 CCl_4 萃取，不被硅酸镁吸附，并且在波数为 2 930 cm^{-1}、2 960 cm^{-1}、3 030 cm^{-1} 全部或部分谱带有特征吸收的物质。

②动植物油：用 CCl_4 萃取，并被硅酸镁吸附的物质。

2．监测分析方法

（1）关于标准物质：

不同监测站使用的油类标准物质汇总如下：

①0#柴油；

②20#重柴油；

③15#机油；

④大庆原油；

⑤正十六烷、异辛烷、苯，按 65∶25∶10（体积比）配制混合石油烃溶液作标准油；

⑥正十六烷、异辛烷、苯，按 15∶15∶10（体积比）配制混合石油烃溶液作标准油；

⑦正十六烷、姥鲛烷、甲苯，按 5∶3∶1（体积比）配制混合石油烃溶液作标准油。

我国过去有 90%以上的监测站使用紫外法（统一方法）测定油类。如果使用紫外法测定油类时，规定用 220～225 nm 波长范围灵敏度最高，亦可使用 215～230nm 波长。以石油醚作萃取剂时，不同油类（有关环境监测站使用的标准物质）在紫外区域的吸收峰列于表 15-16。

表 15-16　不同油在紫外光区的吸收峰波长（60 mg/L，石油醚作溶剂）

名　称	第一吸收峰/nm	第二吸收峰/nm
煤　油	216	无
植物油	216	无
20#机油	224	不明显
10#、20#柴油	226	254
大庆原油	225	254
15#机油	225	不明显

表 15-17 是几种油类在 225 nm（各级环境监测站常使用的测量波长）和 254 nm 处吸光度比较。

表 15-17　相同浓度的不同油在相同波长处的吸光度

名　称	波长（225 nm）		波长（254 nm）	
	吸光度	相对值	吸光度	相对值
15#机油	0.473 9	1.00	0.074 2	1.00
20#机油	0.724 3	1.53	0.232 9	3.14
大庆原油	0.732 5	1.55	0.353 7	4.77
煤油	0.209 5	0.44	0.021 4	0.29
10#柴油	2.933 3	6.19	0.639 1	8.61
20#柴油	1.138 2	2.40	0.584 5	7.88
植物油	0.033 8	0.07	0.014 1	0.19

由上表可知，由紫外法测定同一份水样，由于使用的标准油不同（如使用煤油和 10#柴油）可能会使测量结果产生 10 倍以上的误差。关于标准油的选择是油类测量结果准确与否的关键问题之一。

（2）测定方法：

1）方法综述：

①几种水样的测定结果：用 CCl_4 提取或石油醚提取自然挥发后转入 CCl_4 中用红外法测定，以石油醚提取紫外法测定同一水样的结果列于表 15-18 中。

表 15-18　不同方法测定结果　　单位：mg/L

水　样	CCl_4 提取		石油醚提取		
	非分散红外法	红外分光法	紫外法	非分散红外法（CCl_4）	红外分光法（CCl_4）
1	0.21	0.12	0.12	0.26	0.25
2	0.08	0.09	0.07	0.11	0.15
3	0.12	0.28	0.09	0.28	0.32
4	0.09	0.17	0.17	0.23	0.28
5	0.12	0.23	0.21	0.38	0.43
6*	1.43	2.08	2.43	2.11	2.39
7*	4.04	5.34	—	3.64	3.66
8*	3.11	3.87	1.14	3.87	4.22

*为废水样品。

由上表结果可知：

石油醚对油类的提取效果优于 CCl_4，但其提取物不能用红外法测量，需自然挥发后用 CCl_4 溶解才能用红外法测定。

②石油醚萃取法红外测量时空白值较高。

③石油醚萃取法测定结果是 $C=C_i-C_0$，C 为样品测定结果，C_i 为样品实际测定值，C_0 为空白测定值。

④石油醚是靠自然挥发，因此挥发时间、温度应保持一致。

⑤石油醚的自然挥发过程会有一些石油类物质随之挥发掉。特别是低沸点的物质，使测定结果偏低。

⑥CCl_4 萃取法不存在上述问题。

⑦CCl_4 提取，红外测定方法的检出限可达到 0.01 mg/L。

⑧重量法与红外法、紫外法测定结果的比较：

我们用重量法测定了 5 种含量在 6 mg/L 以上的废水样品（重量法最为准确），并将水样分别用石油醚和 CCl_4 提取，经稀释后用紫外法（石油醚提取物）和非分散红外法、红外分光法测量，结果如表 15-19 所示。

表 15-19 几种测油方法的比较

测定方法		水样					
		1	2	3	4	5	6
含量/（mg/L）	重量法	41.1	12.0	6.7	11.7	17.0	6.3
	紫外法*	24.0	7.8	3.6	6.5	5.4	4.0
	非分散红外法	39.1	9.6	6.2	8.9	15.0	5.2
	红外分光法	40.7	12.8	6.9	10.9	15.6	6.7
误差（%）	紫外法*	−17.1	−4.2	−3.1	−5.2	−11.6	−2.3
	非分散红外法	−2.0	−2.4	−0.5	−2.8	−2.0	−1.1
	红外分光法	−0.4	0.8	0.2	−0.8	−1.4	0.4
相对误差（%）	紫外法*	41.6	35.0	46.3	44.4	68.2	36.5
	非分散红外法	4.9	20.0	7.5	23.9	11.8	17.5
	红外分光法	1.0	6.7	3.0	6.8	8.2	6.3

*使用 15#机油和 20#柴油 1+1 混合作标准；**以重量法为标准对照。

由上表可知：

a. 用 CCl_4 提取红外分光光度法测定结果与重量法结果相对误差小于 9.0%，有的水样达 1.0%，由于含油废水本身分取样品不可能达到完全均匀，所以相对误差在 1.0%～8.2% 也是允许的。

b. 用 CCl_4 提取非分散红外法测定结果相对误差在 4.9%～23.9%范围。

非分散红外法是我国 GB/T 16488—1996 推荐的标准方法，该方法只能测定甲基（$—CH_3$）和亚甲基（$—CH_2—$）在 3.4μm 的特征吸收，当油样废水中含大量芳烃及其衍生物时，则测定结果会产生较大误差。因此，从所测定的 6 个水样来看，相对误差有 2 个小于 10%，可能这类水样含芳烃油类少；有的竟高达 23.9%，这种水样含芳烃油较多。使用三波长红外测量仪可克服这种误差。

c. 紫外法测定结果普遍偏低，相对误差在 35.0%～68.2%。

过去我国在地表水监测中普遍使用紫外法，油标准也为能统一解决，因此监测数据的准确性存在问题。

重量法是常用于污染源的分析方法，它不受油品的限制。但操作复杂，灵敏度低，只适用于测定 10 mg/L 以上的含油水样。方法的精密度随操作条件和熟练程度的不同差别很大。

2）荧光分光光度法：荧光法是最灵敏的测油方法，其测定范围为 0.002～20 mg/L，测定对象主要是矿物油类中的芳烃油、烯烃油等含双键的成分。水样可用正已烷萃取，或用超声匀化后直接测定，激发浓长为 310 nm，荧光测量波长为 360 nm。当油品组分中芳烃数目不同时，所产生的荧光强度差别很大。本课题用荧光法测定了含油类较低的石油化工废水（主要为裂解产生的废水），并与其他方法进行了对照（见表 15-20）。

表 15-20　油类分析方法的比较　　单位：mg/L

荧光法测油仪	国标法（CCl_4 提取）		统一方法（石油醚提取）	ISO 标准（F113 提取）
	非分散红外法	红外分光光度法	紫外分光光度法	红外分光光度法
3.24	0.81	3.44	1.11	3.64
3.10	2.07	3.10	3.46	3.62
2.54	2.22	2.54	2.67	2.86
3.21	7.06	3.21	2.76	3.85
2.52	1.01	3.02	2.97	3.05
2.82	2.12	2.12	2.44	2.35
2.49	1.74	3.49	1.07	3.98
1.38	1.01	1.93	3.86	2.21
1.59	1.59	1.27	5.18	1.59
3.38	0.84	2.11	6.97	2.54
2.05	0.68	1.54	1.01	1.71
1.89	0.87	2.04	0.80	2.18
2.56	0.77	2.05	1.30	1.56
1.28	0.58	0.93	0.71	1.05

由上述结果可知：

①同一水样用紫外法测定结果偏低，红外分光法和非分散红外法都是我国的标准分析方法，二者的监测结果也没可比性，这一问题也需进一步研究解决。

②红外分光法与荧光法测定结果的相关系数大于 0.7，具有一定的可比性。

③荧光法测油不是我国的标准分析方法，为了使监测数据与国家标准方法监测结果具有可比性，根据大量实验数据，经统计后将测定结果乘以适当系数，关于系数的测定尚需进一步深入研究。

3. 油类监测问题的解决办法建议

通过本课题研究，对于我国油类的监测技术提出以下解决办法。

（1）概念：将“石油类”和“水中油”定义为油类，即矿物油和动植物油的总称，也就是在 pH≤2 时（HCl 介质）能够被 CCl_4 提取的物质。

（2）采样：

1）原规定为：

①当只测定水中乳化状态和溶解性油时，要避开漂浮在水表面的油膜。一般在水表面以下 20～50 cm 处取水样。若要连同膜一起采集，要注意水的深度、油膜厚度及覆盖密集（《水和废水监测分析方法》第三版）。

②当只测定水中乳化状态和溶解性油类物质时，应避开漂浮在水体表面的油膜层。在水表面以下 20～50 cm 处取水样（GB/T 16488—1996）。

2）问题的分析与解决办法建议：所谓溶解态油是受了“水中油”的影响，我国地表水的环境质量标准并未将浮油、乳化油和溶解态油区别规定。在 GB 3838—88 中，只规定了 I～V 类水质的石油类标准。在新修订标准时也不会将水中 3 种存在状态的油类分开对待。

环境监测的任务之一是把握污染的现状，而目前浮油对环境的污染更大。因此，所布设采样点位时应：

采样前先用 10 mm 的网眼破坏可能存在的油膜，用直立式采水器把玻璃材质容器安装在采水器的支架中，将其放到水下 30 mm 深度，边采水边以一定的速度向上提升，在到达水面时剩余适当空间。

污染源采样时，应在测流堰下混合区采集表层至水下 30 mm 的水柱状试样。没安装测流堰的企事业单位，应在废水排口处设置水跃，在水跃处采样（定容采样）。

4. 样品的保存与制备

水样要加入 HCl，使 pH≤2。一个容器采集的所有水样只能用于一次测定。首先将水样倒入萃取器中，再用定量的萃取剂（CCl_4）分两次洗涤采样瓶，合并入水样中，用该萃取剂进行萃取。

（1）测量方法：

1）废水测定：首选重量法，当油类含量小于 10 mg/L 时，可使用红外分光法或非分散红外法，但油类含量超过 5 mg/L 时，可用 CCl_4 将萃取液适当稀释后再测定（注意扣除试剂空白）。

2）地表水测定：

①非分散红外法：目前我国许多环境监测站已配置这类仪器，在使用时要注意油类的成分，组成不同会给测量结果带来较大的误差。希望有条件的单位在同一样品测定时与红外分光法对照，找出相关系数，计算处理结果。

②红外分光法：红外分光法是最为准确可靠的方法，测定波数分别为 2 930 cm^{-1}（—CH_2—基团中 C—H 键的伸缩振动）、2 960 cm^{-1}（—CH_3 基团中 C—H 键的伸缩振动）、3 030 cm^{-1}（芳烃中 C—H 键的伸缩振动）处的吸光度 A_{2930}、A_{2960}、A_{3030}，通过解联立方程计算出结果。该方法的标准物质用化学试剂配制。用 CCl_4 萃取水样中的油类，测定总油，再将萃取液经硅酸镁柱吸附，经除去动植物油等极性物质后，测定矿物油，总萃取物（油类）与矿物油的差是动植物油的量。

表 15-21 是用红外法测量同一标样时的结果对照，可见红外分光法效果较好。若使用非分散红外法，需使用水样提取的油类作标准物质。

表 15-21　用非分散红外法和红外分光法测定同一油样的结果　　　单位：mg/L

样品标准浓度	红外分光法测定结果	非分散红外法测定结果
47.36	47.75	36.69
29.60	29.23	22.93
37.92	38.25	45.10
18.96	19.00	22.93
24.00	25.31	29.43

（2）测定时的注意事项：

①低沸点油类在 20℃以下操作；

②萃取时发生乳化，加 Na_2SO_4 破乳；

③若 CCl_4 层变黄会对测定有影响，要脱色（滤纸过滤）；

④刚购置的硅酸镁有的呈粉末状，不能直接分离矿物油和动植物油，必须在 500℃加热 2 h 活化，至生成颗粒状才能使用（详见 GB/T 16488—1996）。

5．标准物质

根据 GB/T 16488—1996 规定配制标准的化学物质配制，但姥鲛烷市场上难以买到，且价格较贵，可使用异辛烷代替，即用正己烷、异辛烷（或姥鲛烷）、苯（或二甲苯）按比例配制。

6．关于数据的可比性问题

从质量控制和质量保证的角度出发，要求环境监测数据具有“五性”，但按新的标准方法和标准物质测定之后，原来用紫外法监测的数据与红外法不会存在“可比性”。必须将几批相同水样用原来使用的方法和现行方法测定，找出两种方法测量结果的相关性，按相关系数处理原来的数据进行校正。

7．关于质控要求

含油类水样的分取比较困难，同时采集相同水样也难以达到完全可比。在做出质控要求时，首先要考虑这一因素，同时 CCl_4 空白也较高，油类的含量不同对质控的要求也应有差异。

地表水油类的测定误差应暂时规定小于 30%，废水测定的误差应在 15%以内（重量法）。

动植物油和矿物油分离比较困难，如果使用硅酸镁柱分离需经活化后使用，分离效果与柱填充物的目数有关，应规定回收率达到 50%即为合格。

15.7 水中汞监测存在的问题与解决办法研究

15.7.1 前言

汞是我国第一批制定环境质量标准和排放限制标准的污染物之一。在震惊世界的八

大公害事件中，就有因汞中毒导致的水俣病。由于其毒性很强，且易被生物富集，从而通过食物链使人中毒，因此我国把汞列为“第一类污染物”。最近美国、日本等发达国家已把汞列为环境激素类污染物。

GHZB 1—1999 中规定Ⅰ～Ⅴ类地表水汞的环境质量标准是 0.000 5～0.001 mg/L。在我国常规环境监测中经常发现地表水汞超标，甚至饮用水源汞超标，而并未发现有汞的污染源存在。究其原因是我们部分环境监测技术人员对技术方法掌握不够，出现异常监测数据时没有鉴别能力。

为了解决我国水中汞监测存在的问题，利用中日合作（JICA）的机会，我国进行了相关研究。

15.7.2 汞的测定方法

目前我国测定汞的方法如下：

（1）双硫腙分光光度法（GB 7469—87）：

本方法适合污染源的测定，检测范围为 2～40 μg/L，Cu^{2+}等金属离子干扰测定，可加入 EDTA 隐蔽。

本方法在实际应用中比较成熟，容易掌握。

（2）冷原子吸收法（GB 7468—87）：

本方法灵敏度较高，适合测定汞含量为 0.1～0.5μg/L 的地表水试样，是目前我国各级环境监测站最常用、也是最不容易掌握的方法，在使用中往往难以得到好的准确度和精密度。

（3）原子荧光法（SL 327.2—2005）：

原子荧光法可分为冷原子荧光法和加热原子荧光法，前者在各级环境监测站中已有所应用，后者也有成熟的商品（国产）仪器，除测汞外，还可以测定 As、Bi、Se、Sb、Be、Te、Ge 等，国家环保总局已列项制定加热原子荧光法测定 Hg、As、Bi、Se、Sb 等标准方法系列。从仪器设备到应用技术来看，我国均居世界领先地位。

由于原子荧光法灵敏度极高，测定范围是 0.003～0.3μg/L（不经稀释），因此对实验室气氛、试剂纯度要求很高。监测人员的经验和技术水平也直接影响数据的质量。

这里以从地表水监测中使用的冷原子吸收法和原子荧光法为主进行研究和分析。

15.7.3 汞监测中存在的问题和解决办法

1．水样的保存和处理

（1）汞是极易被悬浮物吸附的物质：

水中汞含量甚微且极不稳定，当浓度在 ppm 级时，采样的污染并不重要，若在 ppb 级时，采样方法如不正确，会使分析结果无任何价值。关于水的定义，多少年来，人们一直认为是能通过 0.45μm 滤膜的物质，这是因为水中有相当部分的重金属以吸附在无机或有机悬浮物上的状态存在，如 Hg、Cd、Pb、Fe、Mn、Cu、Zn 等易被浮游生物或悬浮物等吸附，为了保存可溶性金属的原有化学成分，水样要尽快过滤除去悬浮物，习惯上

把能通过0.45μm滤膜的水中物质称为“可溶物”，而滞留在滤膜上的物质称为“粒状物”。但是过滤去除悬浮物的滤液中汞是指可溶性汞为总汞，还是包括含悬浮物颗粒中的汞为总汞，这个问题目前存有争议。笔者认为，总汞测定应采集原始水样，不经过滤将水样加以处理后测定的汞称为“总汞”。

我国水土流失较为严重，90%以上的地表水都含有泥沙等，悬浮物较多，用 H_2SO_4-$K_2S_2O_8$-$KMnO_4$ 体系消解水样，用原子荧光法测定水样的结果见表 15-22。

表 15-22 水样汞的测定结果　　单位：μg/L

编号	原水样	静置30min上清液	占原水样比例（%）	0.45μm滤膜滤液	占原水样比例（%）
1	1.12	0.70	62.5	0.43	38.4
2	0.88	0.62	70.4	0.35	39.8
3	0.39	0.31	79.5	0.17	43.6
4	0.16	0.11	68.8	0.08	50.0
5	2.00	1.74	87.0	0.96	48.0
6	1.10	0.88	80.0	0.26	23.6
7	0.06	0.03	50.0	0.01	16.7

由表 15-22 数据可知，水样上清液含汞量占原水样的 50%以上（50%～80%），而过滤后的水样仅占 16.7%～50%，即泥沙等悬浮物吸附了 50%以上的汞。水样制备的问题，尚需进一步研究。

从目前我国地表水的现状来看，在测定汞及其他重金属时，应取澄清液测定，悬浮物吸附的重金属可通过底泥测定解决。

（2）水样的保存：

水中汞极不稳定，从采样到运到化验室的时间间隔内，天然水尤其是废水中的汞浓度损失很大，在河水样中加入 50 ppb 的汞，不加保护剂，分析前就会损失约 60%，3 天可损失殆尽。1ppb 的汞，1 h 就损失约 80%。

汞不稳定的原因主要有水中各组分之间的相互作用、升华微生物的作用等。例如，水中存在任何还原剂（如胡敏酸）或其他杂质，Hg^{2+}会还原为 Hg_2^{2+}，Hg_2^{2+}不稳定，能自发地变成金属汞而挥发。无机汞由于微生物的作用转变成有机汞或金属汞而挥发。另外，贮存器壁吸附汞形成稳定的络合物，还原成汞齐，这也是引起汞损失的重要原因。这种原因被认为是容器壁上存在着对离子进行吸附的活性点，所以采用排除活性点的措施，通常将酸作为稳定剂加入水中，与 Hg^{2+}具有同电荷的 H^{2+}占据活性点，从而防止汞的吸附。加入的酸有硝酸、硫酸、盐酸、高氯酸等。

汞损失的另一原因是汞离子被还原后挥发，渗透出容器向环境扩散，所以目前最广泛使用的防止汞损失的措施是在水中加入氧化剂，如重铬酸钾、高锰酸钾、过氯酸、过氧化氢和过硫酸钠等。通常是向水中加入 5%硝酸和 0.05%重铬酸钾或 1%硫酸和 0.05%重铬酸钾作稳定剂。实践证明，这是保存微量汞最好的稳定剂，汞损失量仅 2%左右。

有时采用冷冻法保存总汞也是有效的，但也有人认为，环境样品冷冻时会引起汞的损失，主要原因是汞被还原成金属汞挥发，不是伴随水而升华。

巯基棉法是近来稳定水中汞的另一种有成效的方法，它利用巯基与汞结合能力强的特性，用硫代乙醇酸与脱脂棉制成巯基棉，将水中无机汞和有机汞进行富集吸附，然后

用酸洗脱进行测定。该方法在 pH 3～4 时，各种形态的汞 100%吸附，在 pH 6～7 时，无机汞吸附率为 75%～85%，有机汞吸附率为 92%～100%。但此方法比较繁杂，不适用于常规监测。

本研究用废水和地表水经自然沉降 30 min 后，取上清液，加入不同汞保护剂及放置不同时间后的测定结果如表 15-23 所示。

表 15-23　汞在不同保存条件下的测定结果　　单位：μg/L

保存条件	放置时间	废水			地表水			
		1	2	3	1	2	3	4
加 H_2SO_4 至 pH≤2	8h	14.5	12.8	29.0	1.25	1.03	1.89	0.74
	24h	2.71	3.00	18.4	1.10	0.92	1.01	0.09
	2d	0.15	2.30	12.0	0.43	0.48	0.23	0.07
	4d	0.11	0.18	11.7	0.06	0.12	0.20	0.07
加 HNO_3 至 pH≤2	8h	13.7	13.0	27.4	1.24	1.00	1.74	0.69
	24h	1.65	2.43	19.0	0.74	0.59	1.02	0.23
	2d	0.18	1.36	13.6	0.28	0.17	0.31	0.06
	4d	0.05	0.07	12.5	0.04	0.06	0.12	0.02
H_2SO_4 和 $K_2Cr_2O_7$ (0.1%)	8h	14.3	13.0	28.6	1.34	1.06	1.85	0.71
	24h	12.4	11.7	27.3	1.33	0.96	1.70	0.63
	2d	7.10	6.90	19.6	1.06	0.88	1.72	0.42
	4d	6.38	5.43	18.0	0.74	0.89	1.03	0.30
H_2SO_4 和 $KMnO_4$ (0.1%)	8h	13.9	13.0	29.1	1.29	0.99	1.87	0.75
	24h	11.7	12.8	27.5	1.17	0.99	1.85	0.68
	2d	6.13	7.61	18.0	1.10	0.74	1.00	0.54
	4d	4.00	8.02	18.4	0.78	0.68	0.96	0.37
HNO_3 和 $KMnO_4$ (0.1%)	8h	13.5	12.6	28.7	1.24	1.06	1.83	0.74
	24h	11.2	10.9	23.0	1.10	1.00	1.79	0.66
	2d	8.13	7.32	20.3	1.04	0.88	1.02	0.43
	4d	5.70	6.00	16.5	0.77	0.84	0.67	0.31
HNO_3 和 $K_2Cr_2O_7$ (0.1%)	8h	14.0	13.0	29.1	1.23	1.03	1.88	0.76
	24h	13.1	12.6	25.0	1.00	1.01	1.79	0.67
	2d	6.45	8.14	23.7	0.82	0.94	1.02	0.55
	4d	3.70	7.00	20.0	0.77	0.63	0.74	0.29
H_2SO_4（0.5%）	8h	14.6	12.9	29.0	1.19	1.01	1.88	0.73
	24h	12.4	11.7	28.2	1.10	1.00	1.78	0.71
	2d	9.78	10.0	27.6	1.13	1.01	1.74	0.69
	4d	8.56	11.3	27.4	1.06	0.96	1.63	0.69
H_2SO_4（1.0%）	8h	14.4	12.8	29.1	1.24	1.00	1.89	0.75
	24h	13.6	11.6	28.8	1.25	1.00	1.84	0.70
	2d	13.9	11.3	28.0	1.20	0.97	1.85	0.71
	4d	12.7	10.9	26.7	1.19	0.92	1.84	0.68
HNO_3（0.5%）	8h	13.7	12.6	28.9	1.26	1.02	1.88	0.74
	24h	11.0	12.1	—	1.20	1.01	1.67	0.69
	2d	10.9	11.6	—	1.21	1.00	1.68	0.70
	4d	10.4	9.74	—	1.00	0.96	1.44	0.67
HNO_3（1.0%）	8h	14.4	12.5	29.1	1.26	1.04	1.89	0.75
	24h	13.8	11.7	28.7	1.21	1.00	1.69	0.69
	2d	14.0	11.9	27.4	1.23	0.96	—	—
	4d	12.6	10.7	27.0	0.86	0.74	1.20	0.71

由此可知：

①如果不加入 $KMnO_4$ 或 $K_2Cr_2O_7$，仅加入 H_2SO_4 或 HNO_3，酸化至 pH≤2，无论是废水还是地表水，都不能有效的保存汞；

②用 H_2SO_4 或 HNO_3 酸化至 pH≤2 后，加入 $KMnO_4$ 或 $K_2Cr_2O_7$，使其含量达 0.1%，可有效保存 24 h，但 24 h 后汞含量稍有变低的趋势；

③如果加入 H_2SO_4 或 HNO_3 至 1.0%，也可以保存 2 天以上，由于不用 $KMnO_4$ 或 $K_2Cr_2O_7$，减少了二次污染；

④废水样品有效保存期比地表水要短，所以测定废水中汞时要尽快测定。

因此我们建议：

①汞的测定最好在 24 h 之内完成；

②废水和地表水不能用酸化至 pH≤2 的方法来保存，至少应加入 $KMnO_4$ 或 $K_2Cr_2O_7$ 作保护剂；

③汞的损失不仅是还原引起的，沉淀和吸附引起汞损失的可能性更大；

④水样保存应加大酸的用量，使用 1%的酸为宜；

⑤由于冷原子吸收测定时，NO_x 吸收 253.7 nm Hg 的测定波长，应使用 H_2SO_4 保存水样；

⑥为防止汞的还原，使用 1% H_2SO_4 和 0.1% $KMnO_4$ 或 $K_2Cr_2O_7$ 保存水样为宜。

2．水样的消解

（1）高锰酸钾-过硫酸钾消解法：

用高锰酸钾-过硫酸钾在硫酸-硝酸介质及加热条件下，将试样消解，把所含各种形态的汞全部变成二价汞。加热有两种方法：一是近沸保温法，即将试样在 100℃加热分解 10 min，取下冷却，适用于含有机物、悬浮物较多，组成复杂的废水测定；另一种方法是在 60～80℃的温度下保温 1 h，这种方法仅使用于相对清洁的水样。

（2）高锰酸钾-硫酸消解法：

用高锰酸钾在硫酸介质中及加热煮沸 10 min 的条件下，将试样消解，把有机汞及各种形态的汞全部变成二价汞。本法适用于有机物轻度污染的废水。

（3）溴酸钾-溴化钾消解法：

用溴酸钾-溴化钾混合剂，在 0.6～2 mol/L 盐酸（或 0.52 mol/L 硫酸）介质中产生溴，于室温 20℃以上，振荡 5 min，氧化水中有机汞及各种形态的汞为二价汞。本法适用于地表水、饮用水、含有机物特别是洗涤剂较少的生活污水和工业废水分析，汞的回收率在 95%以上。

（4）紫外光照射消解法：

利用紫外线照射分解有机汞除去氯化物干扰，辐射时间 20～30 min。紫外光源有汞灯、镉灯（229 nm）和锌灯（214 nm），汞灯适于分解有机物较少的水及饮用水，镉灯和锌灯适用于含有机物较多的河水。本法的优点是分解效率高，无外来污染，易于实现样品自动化分析。

水样消解后，用盐酸羟胺（或硫酸羟胺）将过剩的氧化剂还原，再在酸性条件下，用氯化亚锡或硼氢化钠将二价汞还原成金属汞进行测量。

本课题在地表水和废水汞的测定中，使用了硫酸-高锰酸钾-过硫酸钾消解体系，效果良好，具体过程如下：取水样 20 ml，放入 50 ml 三角瓶中，加入硫酸（GR）2 ml、5%

高锰酸钾溶液 2 ml、5%过硫酸钾溶液 2 ml，在瓶口插入玻璃小漏斗，置于 100℃电热板上，加热消解 30 min。

操作时应注意：

①加入过硫酸钾是为了更有效的氧化有机物；

②试剂要用 GR 级；

③难以购置高纯度过硫酸钾时，必须至少带 3 个空白；

④电热板不能调节温度时，可连接调压变压器，通过降低电压来调节温度，或者改用水浴加热；

⑤消解水样时最好不使用硝酸，因为 NO_x 驱赶不尽会给冷原子吸收测定带来干扰。

3．测定方法中存在的问题及解决方法

（1）考核数据的问题分析：

在中日合作项目“实验室精度管理”研究课题中，我们对太湖流域、海河流域有关环境监测站进行了样品考核。发放的 A 样含汞 0.090μg/L，B 样 19.8μg/L，共有 33 个环境监测站参加考核，分别使用冷原子吸收和冷原子荧光法测定，测定结果见表 15-24 和表 15-25，汞测定结果的频率分布如图 15-1 和图 15-2 所示，A 样和 B 样的不确定度统计结果见表 15-26。

表 15-24　汞（A 样）不同分析方法测定值的精密度　　单位：μg/L

测试方法实验室数目	各方法测试平均值	各方法统计均值	上报 S_d	室内 S_r	室间 S_L	上报 *RSD*（%）	室内 *RSD*（%）	室间 *RSD*（%）
冷原子吸收法（7 个）	0.090	0.096	0.005	0.004	0.004	5.8	4.1	4.1
	0.090		0.002			2.2		
	0.100		0.005			5.2		
	0.100		0.000			0		
	0.100		0.005			5.2		
	0.096		0.006			6.2		
	0.098		0.002			2		
冷原子荧光法（17 个）	0.102	0.099	0.007	0.005	0.007	6.8	5.0	7.1
	0.090		0.002			2.2		
	0.089		0.004			4.4		
	0.114		0.014			13.0		
	0.110		0.001			9.1		
	0.100		0.0023			2.3		
	0.102		0.004			3.8		
	0.100		0.005			5.2		
	0.099		0.001			1.5		
	0.090		0.010			11.0		
	0.093		0.002			2.0		
	0.100		0.008			8.0		
	0.105		0.002			1.9		
	0.100		0.006			6.0		
	0.090		0.004			4.1		
	0.110		0.015			13.6		
	0.092		0.006			6.2		

F 检验：统计量 $F_0=(S^2_{max}/S^2_{min})=1.56$(室内)，3.06（室间）

查 *F* 表：*F*（17，7，0.025）=3.16，$F_0<F_{查表}$，方法之间精密度无显著性差异

t 检验：$t_0=0.077$

查 *t* 表：*t*（25，0.05）=2.060，$t_0<t_{查表}$，方法之间测定均值无显著性差异

表 15-25　汞（B 样）不同分析方法测定值的精密度　　单位：μg/L

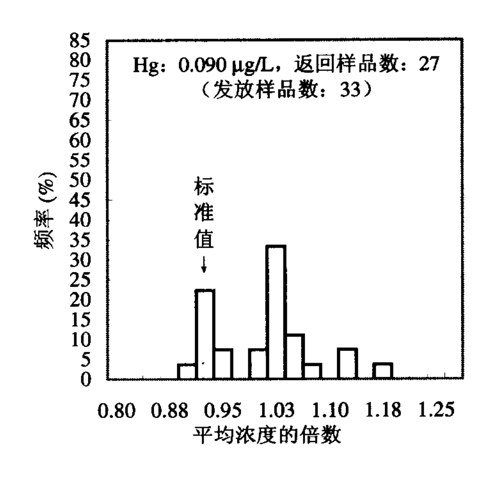
测试方法及实验室数目	各方法测试平均值	各方法统计均值	上报 S_d	室内 S_r	室间 S_L	上报 $RSD(\%)$	室内 $RSD(\%)$	室间 $RSD(\%)$
冷原子吸收法（7 个）	18.8	19.29	0.18	0.52	0.52	1.0	2.6	2.6
	18.7		0.48			2.6		
	19.58		0.45			2.0		
	19.6		1.24			6.3		
	19.1		0.69			3.6		
	19.3		0.21			1.1		
	20		0.36			1.8		
冷原子荧光法（21 个）	18.9	19.35	0.53	0.35	0.59	2.8	1.8	3.0
	19.8		0.6			3.0		
	19		0.2			1.1		
	19.9		0.43			2.1		
	18.6		1.28			6.9		
	19.4		0.476			2.5		
	18.5		0.224			1.2		
	19.46		0.77			3.9		
	19.6		0.2			1.0		
	19.4		0.167			0.87		
	20.34		0.17			0.84		
	20.1		0.15			0.7		
	19.8		0.2			1.0		
	19.6		0.49			2.5		
	18.5		0.2			1.1		
	19.8		0.271			1.4		
	19.2		0.12			0.6		
	18.2		0.19			1.1		
	19		0.19			1.0		
	19.9		0.22					
	19.9		0.22			1.0		

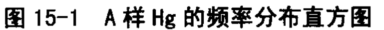
F 检验：统计量 $F_0=(S^2_{max}/S^2_{min})$=2.20(室内)，1.28（室间）
查 *F* 表：*F*（12，32，0.025）=3.01，$F_0<F_{查表}$，方法之间精密度无显著性差异

t 检验：t_0=0.645
查 *t* 表：*t*（25，0.05）=2.060，$t_0<t_{查表}$，方法之间测定均值无显著性差异

表 15-26　汞的测定均值及不确定度　　单位：μg/L

指标	A 样	B 样
标定值	0.090	19.8
均值	0.098	19.42
室内不确定度	±0.010	±0.8
室内置信区间	0.088～0.108	18.2～20.2
室内相对误差（%）	±11.0	±4.0
室间不确定度	±0.018	±1.50
室间置信区间	0.080～0.118	17.92～20.92
室间相对误差（%）	±20.0	±7.5




图 15-1　A 样 Hg 的频率分布直方图

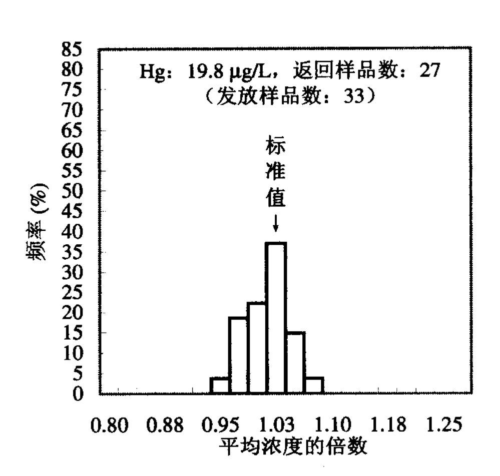


图 15-2　B 样 Hg 的频率分布直方图

目前我国测汞的方法有双硫腙分光光度法、冷原子吸收法和原子荧光法。双硫腙分光光度法灵敏度低，受共存重金属干扰严重，此次调查考核中不使用。加热原子荧光法抗干扰能力强，灵敏度最高，但仪器尚未普及。

此次调查中主要使用冷原子吸收法和冷原子荧光法，A 样标准值为 0.090 μg/L，而测定的平均值为 0.098 μg/L，数据分布在 0.090～0.115 μg/L，结果偏高的数据达 75%以上。

其原因如下：

①冷原子吸收法测汞易受水气的影响，因为水气也强烈吸收 253.7 nm Hg 线，导致结果偏高，在潮湿的南方这一问题更为突出；

②测汞仪的干燥塔（管）效果欠佳，输气管路滞留水雾，其效果同①，如果选用原子荧光法可以解决这一问题，此外，测汞仪室内采用除湿干燥，更换干燥管或者在管路中增加几级干燥也可达到良好的效果；

③室内气氛中有机物蒸气也吸收 253.7 nm Hg 线，导致结果偏高，冷蒸气测汞仪不能与分光光度计同放一室，要单独放在一个房间，此外原子荧光法可克服有机气体的干扰；

④试剂纯度不够，需进行提纯处理或选用优级纯试剂；

⑤试剂空白较高时，可增加空白测定个数，经统计计算出空白值，扣除（这种做法不如提纯试剂可靠）。

（2）冷原子吸收法在测定中存在的问题及解决办法：

汞测定中存在的主要问题是空白值较高，即检测限居高不下。主要原因是实验室气氛、使用器皿和试剂沾污、仪器本身不稳定、干燥剂效果不好等。

一般冷蒸气测汞仪（指单光束）要达到稳定至少需预热 2 h 以上，使用器皿最好用热的 1+1 酸浸泡（通风橱内），试剂空白可用萃取法（双硫腙-CCl_4）或巯基棉纤维管吸附法消除（详见 GB 9468—89），即使如此，分析工作中仍需扣除空白。

测量前应检查“气路干燥管”中的硅胶是否保持蓝色，汞吸收池是否干燥，一般影响测定结果的因素如下：

①干燥程度的影响：若干燥管中的干燥剂失效未及时更换，将使反应瓶中的汞蒸气和水汽一起进入吸收池，水汽对 253.7 nm 线有吸收，使测定结果偏高。

②载气流速的影响：当采用抽气或吹气鼓泡法进样时，载气流速太大，会稀释进入吸收池的汞蒸气的浓度；流速太小，又会减缓汽化速度，流量应保持稳定。

③温度的影响：温度会影响汞蒸气在溶液中的挥发速度，不同温度下绘制的标准曲线斜率不同，尤其南方没有暖气时要注意，室温不可低于10℃。

④反应瓶体积和气液比的影响：根据试样的体积选择合适的反应瓶（如50 ml、100 ml等），并选择灵敏度最佳的气液比。

⑤吹气管与反应瓶：吹气管末端以莲篷形即带小孔的玻璃球最好，与反应瓶底部的距离控制在0.5～10 cm，圆形反应瓶底比平底好，倒锥形最好。

常见误差来源及解决办法：

①试样中共存组分引起的误差：不饱和芳香族等有机物、CO_2、SO_2、CL_2、NO_x和水汽等都吸收253.7 nm线，使测量结果偏高，试液中若存在Cl^-、Br^-、I^-及其他络合剂，由于能与二价汞离子结合，使结果偏低，可通过试样的消解处理消除干扰。

②试样处理：消解过程中若使用硝酸，分解生成的NO_x影响测定，消除NO_x干扰的方法有加水或少量的1 mol/L硫酸煮沸除去；或加高锰酸钾氧化，（由于$KMnO_4$空白较多，笔者建议在测汞时以$K_2Cr_2O_7$代替），加尿素分解NO_x；放置过夜等。过量的高锰酸钾和MnO_2吸附汞，在测定前加盐酸羟胺，其还原反应时产生的氯气，也吸收253.7 nm线，静置几分钟待氯气逸失后，再进行测定。

③汞吸附误差：汞容易被吸附在容器内壁或导气管内壁，连接导管宜用塑料管而不用橡胶管，使用的器皿应充分洗涤，尤其当反应瓶内壁及吹气管末端的莲篷头上沾有少量白色$Sn(OH)_2$后，若不充分洗涤会因吸附导致误差。

④试剂的净化：所使用的试剂（如高锰酸钾、盐酸羟胺、蒸馏水等）往往含有痕量汞，导致空白值偏高，引起测量误差，因此使用前应净化。

⑤汞标准溶液的保存：浓度为0.1 μg/L的汞标准配置于5%（体积比）硝酸－0.05% $K_2Cr_2O_7$（质量体积比）溶液中，在室温阴凉处保存可稳定3个月左右，低浓度工作溶液需现用现配。

⑥双光束冷原子吸收测汞仪由于有参比光束，可克服光源波动及实验室气氛等影响，可降低检出限，提高测量精度。

⑦微分式冷原子吸收测汞仪由于使用了微机对光源的跟踪补偿，克服了基线漂移，结合数据的微分处理，降低检测限至0.01 μg/L（我们测定达0.009 μg/L）。

（3）冷原子荧光法在测定中存在的问题及解决办法：

该方法的原理：水样中的汞离子被还原剂还原成单质汞，形成汞蒸气，基态汞原子受到253.7 nm的紫外光激发，当激发态的汞原子去激发时便辐射出相同波长的光，在给定的条件和较低的浓度范围内，荧光强度与汞的浓度成正比。

①载气种类和流速的影响：用载气将还原后的汞蒸气送入原子蒸气嘴产生荧光，不同种类的载气对荧光强度影响很大，其原因是由于激发态汞原子与无关质点（如：O_2、N_2、CO_2等）碰撞产生“荧光淬灭”现象。其中O_2被253.7 nm的汞线照射形成具有氧化性的O_3，是造成“荧光淬灭”的主要原因。为了提高灵敏度，通常使用氩气、高纯氮气。流速控制在0.1～0.4 L/min之间，大于0.4 L/min时，荧光强度明显下降。

②反应体积的影响：因为荧光强度随反应体积的增加而迅速下降，考虑分析含0.1～

1.0μg/L 汞的水样，可采用 10ml 还原反应瓶，控制反应总体积为 5ml。

③还原剂用量的影响：氯化亚锡浓度在 3%～16%之间，荧光强度基本不变，为了防止中性氧化物消耗还原剂，采用加入 1 ml 10%氯化亚锡为好。

④反应时间的影响：试样加入还原剂后，振摇 30～60 s，为使峰值保持稳定，建议采用振摇 40 s。

⑤进样时还原瓶盖要尽量开小，露出只够注射器针头伸入的小缝，尽量不要让空气进去，以免产生“荧光淬灭”。

⑥每次进样后，还原瓶必须先后分别用固定液和去离子水清洗，否则还原瓶内若残留少量氯化亚锡，能提前还原下一个试样中的汞离子，致使在初次通气时造成吹出而损失，造成测定结果偏低。

⑦测量操作要小心，不要使溶液流进管道，万一不慎将溶液吹进，应用滤纸将各处溶液吸干，再用电吹风吹干各部分，此外，工作一段时间后，荧光池可能被汞污染，应打开光路室盖用电吹风吹干各部分。

⑧由于该方法灵敏度较高记忆效应较大，每次测定完成后，要吹载气至读数最小或回零。

⑨关于试剂空白的问题与原子吸收法相同。

（4）原子荧光法（加热型）在测定中存在的问题及解决办法：

冷原子荧光法测汞时，“荧光淬灭”效应影响荧光强度的稳定性，尤其是空气中 O_2、CO_2 尤甚，且记忆效应较大；加热原子荧光法能克服记忆效应，改善信噪比。

从测定灵敏度来看，冷原子荧光法为 1.6×10^{-11} g/ml，加热原子荧光法为 9.8×10^{-12} g/ml（这是我们的测定结果，也有冷原子荧光法灵敏度高的报道）。

方法特点：原子荧光法是目前测定 Hg、As、Bi、Se、Sb、Te、Ge 等最可靠、最有前途的方法。在测定过程中，不使用冷原子吸收法和冷原子荧光法中的 $SnCl_2$ 作还原剂，而使用 $NaBH_4$（KBH_4）作还原剂。

其主要特点是：

①光谱干扰少；

②基体影响易于消除；

③通过氢化物发生达到分离和富集的目的；

④根据所测元素的还原性质不同，可进行价态分析；

⑤气相干扰少；

⑥线性范围宽，测汞可达 3 个数量级（一般是 0.000 1～0.1 μg/L）；

⑦灵敏度远远高于冷原子吸收法。

测定过程中的注意事项：由于该方法灵敏度很高，防止试剂、器皿的沾污和扣除空白是实验成败的关键之一（这点比其他方法更为重要）。

①在测量信号能满足要求时，尽量使用较小的光电倍增管电压，以减少噪声水平；

②观测高度直接影响测量灵敏度和数据的稳定性，建议使用 6～8 mm（不同仪器标尺可能不同，应通过实验选择）；

③载气及流量：原子荧光法只能使用氩气，这点与冷原子荧光法不同，氩气纯度很重要，含 O_2 达到 1%时，会导致 Hg（As、Bi、Se、Sb、Be、Te、Ge）灵敏度降低约 5%；

④载气流量过大会冲稀原子的浓度，过小不能迅速将汞原子带入石英炉，一般以 0.4～

0.6 L/min 为宜；

⑤屏蔽气体：屏蔽气体可防止周围空气进入火焰产生荧光淬灭，但屏蔽气体流量对荧光强度无明显影响，一般在 0.6～1.6L/min 范围选择；

⑥仪器都有峰高和峰面积测量的功能，使用峰面积测量精度较好，并可克服测量参数不够优化的弊端；

⑦选择最佳延迟时间和积分时间是得到最佳测量效果的重要因素，需通过实验认真选择；

⑧还原剂：$NaBH_4$（或 KBH_4）是强还原剂，必须避光保存（溶液也应避光），如发现浑浊，需用经热酸浸泡并洗净的玻璃砂坩埚过滤（注意承接滤液瓶的洗净）。$NaBH_4$（或 KBH_4）必须在 NaOH（或 KOH）溶液中才能稳定，一般在含 NaOH（或 KOH）0.5%～1%的介质中；$NaBH_4$（或 KBH_4）在酸介质中才能起到还原作用，因此，测定水样（溶液）的酸性必须在足以中和 $NaBH_4$（或 KBH_4）溶液中的碱后还应保持至少 1mol/L 的酸性；$NaBH_4$（或 KBH_4）浓度对汞的测量结果影响很大，测汞时以 0.4%左右为最佳。

石英炉温度对测汞的灵敏度和精度影响较为明显，800～900℃记忆效应小、精度高，但灵敏度下降约 5 倍，而 350℃时灵敏度较高。

15.8　COD、BOD 和 DO 测定中的技术问题和数据分析

15.8.1 前言

COD、BOD 和 DO 都是地表水或污水的必测项目，其中 COD、BOD 反映水质受耗氧性物质的污染状况，若这类污染物浓度高，DO 则会明显降低。三者是从不同角度反映水污染状态，其数据之间也有一定的关系。从目前常规监测数据、环评报告、环保竣工验收的监测结果、学术论文，甚至新闻媒体发布的数据来看，往往出现不合理的数据。本章就相关概念及出现不合理数据的原因从监测技术角度加以分析。

15.8.2　COD、BOD 和 DO 的概念

化学需氧量（COD）是在给定条件下（即强 H_2SO_4 介质中），在约 148℃加热回流，水中各种还原物质（主要是有机物和无机还原性物质）与强氧化剂（如 $KMnO_4$ 和 $K_2Cr_2O_7$）起氧化-还原反应时所消耗氧化剂（以氧计）的量。值得注意的是，水中所含的有机物质复杂，不是所有的有机物全都能被氧化（如含苯环比较多的一些致癌物质），只能反映水样在测定条件下被试剂氧化的污染物，不能准确地反映水中有机物的污染程度。苯、甲苯用 $K_2Cr_2O_7$ 氧化的氧化率仅为 17%～22%；甲醛、乙醛等 VOC 类氧化率也不超过 70%，高锰酸钾的氧化率更低。

生化需氧量（BOD）是一种经验型的生物方法，它测量微生物活动时同化和氧化废水中有机物所消耗的溶解氧，标准实验条件是在常温下的暗处培养一定时间（通常为 5 日或 7 日，快速法只需 30 min）。实际环境条件中的温度、生物种群、水的流动、太阳光和氧的

浓度等，都会对其测定产生影响，所以不可能在实验室里准确地再现。它只能反映在培养和测试条件下的需氧负荷，所反映的只是水样中 60%以下的污染程度。且由于稀释倍数不同会产生 30%左右的测定误差，这种测定误差随着稀释倍数的增大也会增加至 70%以上。

溶解氧（DO）是溶解在水中的分子态氧。天然水的溶解氧含量取决于水体与大气中氧的平衡。溶解氧的饱和含量和空气中氧的分压、大气压力、水温有密切关系。富营养化的湖库由于藻类的生长，溶解氧可能过饱和。水体受有机、无机还原性物质污染时溶解氧含量降低。当大气中的氧来不及补充时，水中溶解氧含量逐渐降低，以致趋近于零，此时厌氧菌繁殖，水质恶化。废水中溶解氧的含量一般较低，而且差异很大。鱼类死亡事故多是由于水体大量受纳污水，使水体中耗氧性物质增多，溶解氧含量很低，造成鱼类窒息死亡，因此溶解氧是评价水质的重要指标之一。

15.8.3 测定中的技术问题和数据分析

COD、BOD 和 DO 通常称为“三氧”，三者之间有一定的相关关系：如果一个水样的 COD 和 BOD 较高，DO 肯定很低；如果水样 BOD 提高，COD 肯定也高，DO 肯定较低；如果水样的 COD 很高，DO 肯定很低，但 BOD 难以判断，因为可被 $K_2Cr_2O_7$ 或 $KMnO_4$ 氧化的污染物不一定 100%可生化降解。

在“环评法”颁布以前，有的环评单位把地表水 COD 的 1/3 作为 BOD 监测数据，理由是在没有生物膜快速法之前，BOD 测定要 5 日生化培养，太花时间。其依据是有的技术书中写着“地表水 BOD 是 COD 的 50%～70%”。其实是不合理的，地表水是各类排放污水的受纳体，一般生活污水 BOD 较高，啤酒、酱油及食品等酿造车间排水中 BOD 可能达到 COD 的 80%以上，受纳这类污水的地表水当然 BOD 会提高。此外，有人询问过“牛奶场排水的 BOD 和 COD 测定结果分别是 38 mg/L 和 36 mg/L，是否合理”，这只说明这类污水的 BOD 值接近 100% COD 值，但数据不够合理，其误差主要来源于 BOD 的测定结果，这一问题将在下节叙述。

1. BOD 的测定技术

早在 10 年前我们就发现在测定 BOD 时，由于稀释比不同导致的测定误差可能超过 50%。测定 BOD_5 的经典方法是稀释接种法，稀释倍数的确定是该方法的关键技术之一。受污染的地表水，由于当天溶解氧较低，如果不稀释，第五天的溶解氧会小于 1 mg/L。GB 7488—87 根据预期 BOD_5 值确定稀释倍数，《水与废水监测分析方法（第四版）》中根据高锰酸盐指数测得的数值来确定稀释倍数，一般从 2 倍开始，整数倍地连续稀释。根据我们多年实践，这样测得的 BOD_5 往往会偏高。究其原因，主要是水体一经稀释，其生态结构就发生变化，稀释倍数越高，水体中生态结构改变就越大，微生物生存空间也越大，使 BOD_5 偏离真值越大。

胡文翔等以宁波市甬江和城市内河站位水样采用 1.5 倍与 2 倍稀释水平进行对比试验，在其他条件不变的前提下，测得的 BOD_5 值见表 15-27。从表中可见，两者相差很大，相对误差从−7%到−59.3%，而且均是 2 倍的 BOD_5 值大于 1.5 倍的 BOD_5 值，即稀释比越大误差越大。

表 15-27　1.5 倍与 2 倍的 BOD_5 值对比表　　单位：mg/L

站位	1.5 倍 BOD_5/（mg/L）	2 倍 BOD_5/（mg/L）	相对误差（%）
三江口（左）	5.70	14.0	−59.3
三江口（中）	6.17	8.18	−24.6
三江口（底）	4.87	7.64	−36.3
三江口（右）	9.08	14.3	−36.5
澄浪堰（左）	6.93	8.94	−22.5
澄浪堰（中）	10.7	11.5	−7.0
澄浪堰（底）	7.21	9.76	−26.1
澄浪堰（右）	7.51	13.7	−45.2
三江口Ⅱ（左）	6.57	12.50	−45.4
三江口Ⅱ（中）	6.50	10.60	−38.7
澄浪堰Ⅱ（左）	6.52	9.76	−33.2
澄浪堰Ⅱ（中）	7.24	9.02	−19.7

相对误差的计算方法：(1.5 倍 BOD_5 − 2 倍 BOD_5)/（2 倍 BOD_5）× 100。

为什么稀释倍数不同会产生如此大的误差？尤其是稀释倍数越大，测定值越高。因为稀释倍数大，水体中溶解氧就高，随之造成微生物繁殖的空间就大。因为对微生物而言，如果各方面条件满足，它将以几何速度繁殖（$y=x\times2^n$，x 为水样培养当天菌数，y 为 5 天培养后的菌数，n 为繁殖代数）。据有关资料表明，大肠杆菌每一代的平均繁殖时间为 17 min，5 天培养期间，大肠杆菌可以繁殖 400 多代，即当天 1 个菌落第五天可以繁殖成 $2^{423.5}$ 个菌落（见表 15-28）。因此，即使当天的微生物群落数有很大差异，经过 5 天繁殖，到第 5 天水体中的微生物总数就趋于相近。当然，这仅仅是理论计算，微生物群落在水体中的繁殖还受到不少环境因子的制约，主要有溶解氧、pH、水温、无机和有机营养物质、有毒物质、某些重金属等抑制因子。由于地表水受到了轻度污染，水体中的无机和有机营养物质是足够的。由于稀释水中加了缓冲溶液，因此培养液中的 pH 都接近中性，条件基本相同。而抑制因子比较复杂，但对地表水而言，一般不存在其他抑制因子，因而溶解氧是制约微生物繁殖的主要因子。稀释倍数不同，使培养液中溶解氧的含量不同，导致微生物数量和群落结构的变化，使 BOD_5 的测定结果发生很大差异。

表 15-28　培养 5 天后 1.5 倍与 2 倍 BOD 值的细菌总数对比

站　位	稀释倍数	细菌总数/（个/ml）	相对误差（%）
马园桥	1.5	106	−57.6
	2	250	
传染病院	原水	70	−35.2
	1.5	108	
向阳桥	1.5	166	−61.2
	2	428	
三江口左	1.5	54	−26
	2	73	
三江口中	1.5	16	−20
	2	20	

相对误差的计算方法：(1.5 倍的细菌总数 − 2 倍的细菌总数)/（2 倍的细菌总数）× 100。

下面几种措施可使测定结果更接近水样的 BOD 真值：

①一般情况下未受严重污染的地表水样，可不用稀释直接测定 BOD_5。

②当现场测定水样的 DO<4mg/L 时，应将水样稀释后测定；但富营养化的湖泊、水库水虽然 DO>4mg/L，这不能代表水质的真实情况，也应稀释后测定。

稀释倍数应尽可能减小，如 0.5 倍、1.0 倍、1.5 倍、2.0 倍、2.5 倍等，只有当水样混浊或有异味、污染较重的水样才使用 2.0 以上的稀释倍数。

③使用微生物传感器快速测定法：

HJ/T 86—2002 微生物传感器法能够实现快速测定，一般水样仅需 30 min 便可得出测量结果。一般测定 BOD 的范围是 2～500 mg/L，当 BOD 较高的水样可稀释后马上测定，由于稀释后停留时间很短，前述的微生物增殖误差不会对测定值产生重要影响。使用该方法最好预先制备出 BOD 的工作曲线。

2. COD 测定技术

用 GB 11914—89 回流 2h 的标准方法测定 COD_{Cr} 时，应按照标准规定加入 H_2SO_4，因为 H_2SO_4 浓度影响水样的回流温度，标准温度是 145～148℃。冷却水的流量也很重要，用手触摸时不能有温感，否则水样中 VOC 会挥发损失，使测定结果偏低。水样回流消解完毕加纯水时应从冷凝管上方缓缓加入，以便将附着在管内壁的 VOC 冲到试液中。如果使用闭管催化-氧化法快速处理水样，也应在加热完毕后趁热颠倒管内水样，使气相中的 VOC 类参与氧化反应。

环境监测中使用的化学滴定方法大致分 3 种：一是综合滴定法，如总硬度的测定；二是中和滴定法，如酸度或碱度的测定；三是在 DO、BOD 和 COD 测定中使用的方法是氧化-还原滴定法，在滴定过程中容易受气氛的影响，因此在摇动三角瓶时不可溅出水花，应使水样在瓶底整体旋转。

在计量认证时发现某单位报出的造纸厂排水中的 COD_{Cr} 为 118.020 mg/L，BOD_5 为 123.038 mg/L，显然这组数据是错误的。其错误为：一是造纸厂排水的 BOD_5 不可能高于 COD_{Cr}；二是小数点后位数太多，没考虑测定方法的检出限。COD_{Cr} 的检出限是 3 mg/L，而定量下限是 9 mg/L，也就是说只有 COD_{Cr} 在 9mg/L 以上时才能准确定量，0.020 mg/L 无意义。究其错误的原因：一可能是 BOD_5 测定结果偏高，如前所述是由于稀释倍数造成的；二是水样中悬浮物的影响。

辽宁省环境监测中心就水样中 SS 对 COD 测定的影响做了详细研究，1997 年对辽河水系枯水期水中 COD_{Cr} 监测结果见表 15-29。

表 15-29　COD_{Cr} 和 SS 的关系（平均值）　　单位：mg/L

河段	SS	COD_{Cr}	上清液 COD_{Cr}
铁岭	993	65.6	23.5
	847	61.5	23.3
	504	60.3	22.4
盘锦	68	59.8	52.5
	60	74.5	65.3
	182	136.4	112.3

由表 15-29 可见，当悬浮物含量是 900 mg/L 以上时，上清液 COD_{Cr} 值只占含悬浮物

水样的约 35%，当悬浮物含量 182～68mg/L 时，约占 60%～80%。即水样中悬浮物对 COD_{Cr} 的贡献较大。

由前述可知，COD_{Cr} 测定误差的主要来源是水样中 SS 的影响。HJ/T 91—2002《地表水和污水监测技术规范》中规定，地表水样自然沉降 30 min 取上层非沉降部分测定，其中包括胶体及富营养化湖库水样中的微小藻类。所以，污水必须测定含悬浮物与原始水样。

（1）如何解决含悬浮物水样的移取问题：

由于移取待测水样的移液管或吸量管的进水口都很细，一般悬浮物难以吸入水样中。如果水样中含纤维状悬浮物，如前述造纸厂排水中的木质素、纤维素或石油化工等行业排水中常含的大量絮状或纤维状物质，用常规方法移取水样会使水样缺乏代表性，测定数据明显偏低，不能准确反映水质状况。

笔者建议将移取水样的移液管或吸量管尖端的进水口用钢丝磨大，或者用细的金刚砂纸将尖端磨去，在重新校准体积后使用。退一步说，如果取样在 25 ml 以上时，用量筒移取待测水样也是一个替代方法，该方法产生的误差也在允许范围之内。

（2）测 COD 时的质量控制：

为保证 COD 测定数据的准确性，除前述的移取水样的注意事项外，其质量控制应体现在每步操作的细节之中，而不能仅仅依赖于质控样的判断。因为 COD 质控样主要是用邻苯二甲酸氢钾、葡萄糖、谷氨酸配制，其中并不含 VOC 成分。而在实际水样中，尤其是有机污水常含 VOC，一旦回流温度偏高，冷却水流变小，VOC 就容易挥发损失导致测定结果偏低，即使质控样数据准确也不能说实际水样 100%准确。

（3）测定 COD、BOD 的溶液配制：

我们在工作中发现，用聚乙烯桶盛装的去离子水随着放置时间的增加，其 COD 值会逐渐增加，有时甚至达到 10 mg/L 以上，甚至还发现过 17 mg/L 的空白。

这种现象主要是因为去离子水是用有机材质的离子交换树脂制备而引起的。如果制备去离子水的树脂使用次数增多，树脂老化甚至脱落，虽然有机物在水中不是以离子状态存在而不会影响电导率的变化，此时用电导率判断水质很好，但对 COD 的测定将会产生明显的影响。

此外，用聚乙烯桶装水也不合适。COD、BOD 的实验用水应该是在洁净的实验室制备新鲜的蒸馏水，并用玻璃磨口瓶承接和盛装（测定 TOC 使用的纯水更应如此）。

3．DO 测定存在的问题

测定 DO 的经典方法是碘量法（GB 7489—87），水样保存和运输都比较困难。电化学探头法（GB 11913—89）和便携式溶解氧仪法适合于现场测定，且已在我国广泛应用，因此 HJ/T 91—2002《地表水和污水监测技术规范》中把 DO 列为现场测定项目。

监测站如果没有现场测定 DO 的仪器，可用碘量法现场滴定。采样前预先在实验室标定硫代硫酸钠后，用 10 ml 吸量管代替滴定管做现场滴定，在滴定过程中要注意控制操作的食指的干湿程度适宜以便控制液滴的效果，如果食指太干或太湿都不能达到良好的滴定效果。

便携式溶解氧仪和电化学探头法测定仪，必须在水流动时测量，还应保证足够的流速。若在容器中测量应有搅拌器，搅拌效果将影响测量准确度。当发现搅拌效果不佳或

没有搅拌器时，可将探头浸入水中，使检测仪在一水平面上做整体旋转。

（1）DO 监测数据的上报：

在 DO 监测中，有效数字最多保留 3 位，小数点后最多保留 1 位。这是因为碘量法的检出限是 0.2 mg/L，而电化学探头法只适合于测定 DO 大于 0.1 mg/L 的水样。按 HJ/T 91—2002 规定，分析结果的有效数字所能达到的位数不能超过方法最低检出浓度的有效位数所能达到的位数。在 2003 年某库区上游同步监测中，DO 上报数据中 8.80 mg/L、9.17 mg/L、3.40 mg/L、6.10 mg/L、7.51 mg/L 显然是不合理的，应该分别是 8.8 mg/L、9.2 mg/L、3.4 mg/L、6.1 mg/L、7.5 mg/L。

（2）过饱和溶解氧：

富营养化的湖泊、水库进行水质 DO 监测时，往往出现过饱和的情况，有的 DO 可达到 18 mg/L 以上。这是由于藻类光合作用释放出的 O_2 尚未与空气交换平衡所致，这样的数据没有代表性，更不能反映水环境质量。

富营养化水质的 DO 不应作为评价指标。如果必须监测 DO 时，应在无光照时采样，或者采样后在暗处（或用黑纸包严后）放置 2h 后测量。

总之，在 COD、BOD、DO 的监测中除必须注意前述的技术问题外，采集有代表性的水样也很关键，否则采样和分取水样误差可能超过 100%。此外，三者的相关性分析也十分重要。在 2003 年某流域水质监测报告中，其中一干流断面 BOD 测定值约 14 mg/L，而 COD_{Mn} 仅约 6mg/L，这种数据不能判断其是否合理，可能的原因是前述的 BOD 稀释的影响，造成测定结果偏高所致。

在《水和废水监测分析方法（第四版）》第 208 页列出了温度和水中氧的溶解度（见表 15-30）。

表 15-30 作为温度和含盐量函数的水中氧的溶解度（101.3 kPa）

温度/℃	C_s/（mg/L）	ΔC_s/（mg/L）	温度/℃	C_s/（mg/L）	ΔC_s/（mg/L）
0	14.64	0.092 5	20	9.08	0.048 1
1	14.22	0.089 0	21	8.90	0.046 7
2	13.82	0.085 7	22	8.73	0.045 3
3	13.44	0.082 7	23	8.57	0.044 0
4	13.09	0.078 9	24	8.41	0.042 7
5	12.74	0.077 1	25	8.25	0.041 5
6	12.42	0.074 5	26	8.11	0.040 4
7	12.11	0.072 0	27	7.96	0.039 3
8	11.81	0.069 7	28	7.82	0.038 2
9	11.53	0.067 5	29	7.69	0.037 2
10	11.26	0.065 3	30	7.56	0.036 2
11	11.01	0.063 3	31	7.43	
12	10.77	0.061 4	32	7.30	
13	10.53	0.059 5	33	7.18	
14	10.30	0.057 7	34	7.07	
15	10.08	0.055 9	35	6.95	
16	9.86	0.054 3	36	6.84	
17	9.66	0.052 7	37	6.73	
18	9.46	0.051 1	38	6.63	
19	9.27	0.049 6	39	6.53	

表中 ΔC_s 是当含盐量达到 1 mg/L 时的修正值，一般可不必考虑，因为地表水含盐量很难达到 1 mg/L，仪器测量误差也远远大于 0.09 mg/L。

表 15-31 是近期得到的一些监测数据。

表 15-31　水质监测部分数据

位置	水温/℃	DO/（mg/L）	COD_{Mn}/（mg/L）
点位 1	4.6	16.28	1.5
点位 2	4.5	15.22	1.5
点位 3	5.0	14.65	4.8
点位 4	3.4	13.92	2.5
点位 5	15.3	11.33	7.0
点位 6	6.4	14.00	3.6
点位 7	4.3	13.53	2.8
点位 8	2.6	14.85	5.1
点位 9	4.2	13.50	2.36
点位 10	3.5	13.88	3.08
点位 11	5.0	13.22	4.12
点位 12	8.84	12.08	2.36
点位 13	12.8	11.34	0.77
点位 14	6.4	13.04	3.20
点位 15	15.3	12.20	10.5
点位 16	18.5	7.77	23.1
点位 17	19.8	7.69	60.9
点位 18	17.4	8.20	73.2

从表 15-31 可以看出：DO 除数据小数点后位数修改的问题外，1～14 号点位所有 DO 都超过了饱和溶解氧浓度，既然水质如此洁净，COD_{Mn} 应低于检测限，因为不可能存在耗氧性污染物。由于 COD_{Mn} 方法成熟，仪器故障率低，可能是 DO 探头出现了故障。

在 15～18 号点位，COD_{Mn} 都超过了 10 mg/L，尤其是 17 号和 18 号点位，COD_{Mn} 高于 60 mg/L，而 DO 竟高于 7.6 mg/L。

15.9 总氮、总磷监测中存在的有关问题

15.9.1 前言

在地表水和排放污水中，磷多以各种磷酸盐的形式存在，一般为正磷酸盐、偏磷酸盐、焦磷酸盐、聚磷酸盐和有机态含磷化合物，如磷脂质、有机磷农药、杀虫剂、除草剂等；氮以 NO_3^--N、NO_2^--N、NH_3-N 和有机氮形式存在。

一般地表水含磷较低，但是由于农业水土流失、化肥、冶金、汽车等表面处理，合

成洗涤剂、农药、食品等行业的排水及生活污水中常含有较高浓度的氮和磷，这些排水进入地表水中，使地表水的氮、磷浓度升高。如果湖库水中氮、磷浓度过高，可使藻类过度增殖，水的透明度降低，甚至水质恶化至有害程度，称为富营养化。

湖库水中如果含磷量超过 0.02 mg/L 就呈富营养化，EPA 认为中营养化阶段总磷为 0.01～0.02 mg/L，当其浓度达到 0.02～0.03 mg/L 即呈富营养化状态；含氮量比磷高，一般是磷的 10～50 倍。

为改善地表水环境质量、防止湖库富营养化，必须加强控制污染源总氮、总磷的排放浓度和排放总量。水体富营养化是一次生产增大的现象，因此为防止富营养化必须控制促使一次生产者增加的化学物质，即一次生产者所需求的营养盐类。几十年的研究结果表明，总氮、总磷是湖库水质富营养化的重要指标，藻类增殖除需要氮、磷外，还需要 Fe、K、硫和极微量的 Mo、Ni、Mn、Zn、Cu 等，但各国都把入湖库水质总氮、总磷的控制作为防止富营养化的重要手段。表 15-32 列出了一般湖泊和河流中营养盐类的浓度。

表 15-32　一般河流湖泊中的营养盐类浓度　　单位：mg/L

成分	TN	TP	Fe	Ca	Mg	Na	SO_4^{2-}	SiO_2
贫营养湖	0.02～0.2	0.002～0.02	0.02～0.3	1.1～23.4	0.8～4.3	0.1～5.2	0.6～24.0	1.1～28.1
中营养湖	0.1～0.7	0.02～0.03	0.1～1.1	2.3～21.9	0.1～2.0	2.1～6.7	0.8～21.8	3.0～15.4
富营养湖	0.5～1.3	0.03～0.09	0.5～0.7	3.4～26.9	2.5～11.3	5.6～28.1	0.6～28.9	1.0～41.7
河流	0.05～1.1	0.002～0.23	0.01～2.2	2.4～28.0	0.4～8.0	2.1～25.8	1.2～33.9	6.1～54.6

由表 15-32 可知，地表水除 TN、TP 外，其他成分都大量存在，而藻类的增殖取决于存在量最少（即最缺）的元素，即最低因子率原则，因此把容易限制藻类增殖的物质，即总氮和总磷，作为控制湖库富营养化的指标。

15.9.2 我国关于总氮、总磷的相关标准及地表水浓度现状

我国现行的地表水环境质量标准 GB 3838—2002 中，地表水 I～V 类水的总磷标准分别为 0.02 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.3 mg/L 和 0.4 mg/L，湖库的 I～V 类水质标准分别为 0.01 mg/L、0.025 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L，总氮分别是 0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、1.5 mg/L 和 2.0 mg/L。

污水综合排放标准（GB 8978—1996）规定，一切排污单位总磷的一、二级排放标准分别为 0.5 mg/L 和 1.0 mg/L；元素磷一、二、三级标准分别为 0.1 mg/L、0.3 mg/L 和 0.3 mg/L；有机磷（以磷计）的一级标准为不得检出，二、三级标准都是 0.5 mg/L。《畜禽养殖业污染物排放标准》（GB 18596—2001）规定，集约化畜禽养殖业水污染物最高允许日均排放浓度总磷为 8.0 mg/L。对总氮没有明确规定，只对医药原材料、燃料和石油化工行业一、二级排放标准定为 15 mg/L 和 50 mg/L，其他排污单位一、二级排放标准为 15 mg/L 和 25 mg/L。

《地表水和污水监测技术规范》（HJ/T 91—2002）把总磷、总氮列为河流、湖泊水库

和集中式饮用水源地的必测项目。磷矿开采、合成洗涤剂、磷肥和氮肥生产、有机磷农药、发酵和酿造工业、宾馆、饭店、游乐场所及公共服务行业、卫生用品制造、生活污水及医院污水等排水单位，也把总磷、总氮列为必测项目。有些行业氨氮是必测项目，如食品加工、饮料制造业、船舶工业、航天推进剂、管道运输业、钢铁工业等。

磷和氮在自然界中分布很广，在天然水和污水中磷多以磷酸盐形式存在，在淡水和海水中平均含总磷分别为 0.02 mg/L 和 0.088 mg/L。氮除了以硝氮、亚硝氮、氨氮形式存在的“三氮”外，还有蛋白质、氨基酸、尿素、叠氮化合物、联氮、偶氮、腙类、腈类等有机态氮，其浓度范围一般高于总磷的 10 倍以上。

从目前常规监测的结果来看，我国地表水总磷、总氮污染还比较严重。淮河干流 2003 年总磷浓度范围是 0.040～0.180 mg/L，总氮是 0.94～5.4 mg/L；有的支流总氮、总磷较低，分别为 0.014 mg/L 和 0.028 mg/L；有的支流污染严重，总氮、总磷竟分别达 5.4 mg/L 和 2.185 mg/L。京杭大运河的不同河段，总氮、总磷差别较大，总磷浓度范围是 0.051～0.465 mg/L，总氮是 1.3～6.2 mg/L。黄河干流 2003 年总磷浓度范围是 0.012～0.903 mg/L，总氮是 0.33～5.41 mg/L；黄河有的支流浓度较低，总氮、总磷分别仅为 0.75～2.54 mg/L 和 0.036～0.295 mg/L；有的支流总磷污染严重，达 0.067～2.350 mg/L。长江干流 2003 年总磷浓度范围是 0.029～0.129 mg/L，总氮是 0.47～3.59 mg/L，相对污染较轻，其支流汉江总磷、总氮浓度最低，分别仅为 0.010～0.101 mg/L 和 0.49～1.16 mg/L，而有的支流总磷高达 0.483 mg/L，总氮高达 8.08 mg/L。

太湖和巢湖都是我国“九五”期间重点治理污染的湖泊，太湖东半湖 TN、TP 污染较轻，2003 年均值分别为 1.748 mg/L 和 0.039 mg/L，而西半湖污染较重，TN、TP 分别为 3.343mg/L 和 0.104 mg/L，全湖年均值 TN、TP 分别为 2.859 mg/L 和 0.070 mg/L；从湖心区和湖岸区 2003 年 TN、TP 均值比较来看，分别是 2.052 mg/L、0.048 mg/L 和 3.929 mg/L、0.100 mg/L，可见太湖 TN、TP 大都是入湖河流造成的污染。

2003 年巢湖东半湖 TN、TP 年均值的范围分别是 1.351～1.705 mg/L 和 0.083～0.114 mg/L，年均值 TN、TP 分别为 1.524 mg/L 和 0.103 mg/L；西半湖污染较重，TN、TP 浓度范围分别是 3.166～5.900 mg/L 和 0.259～0.570 mg/L。西半湖年均值 TN、TP 分别为 4.161 mg/L 和 0.357 mg/L，全湖年均值分别为 4.161 mg/L 和 0.230 mg/L。我国南水北调的中线取水口丹江口水库水质很好，其 2003 年 TN、TP 年均值分别为 1.078 mg/L 和 0.011 mg/L。

15.9.3 “三氮”和总氮监测中存在的问题及解决办法

（1）TN 不可能低于氨氮：

“三氮”是指无机态的硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮，我国地表水氨氮超标比较严重，总氮是有机氮和无机氮之和，其测定方法是将水样消解氧化为硝酸盐氮后进行测定。在 GB 3838—2002 中，V 类湖库水总氮是 2.0mg/L，而集中式饮用水源地硝酸盐氮是 10mg/L，也就是说劣 V 类的湖库水也可作为饮用水源，这显然不够合理。此外，地表水 I～V 类氨氮的标准是 0.15 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、1.5 mg/L 和 2.0 mg/L，其中 III～V 类标准与湖库水的总氮相同，也不够合理。其实“三氮”之间在水中存在着氧化-还原平衡，在光

照和水温偏高时以硝酸盐氮为主，在深水底层的底泥上0.5 m处以氨氮为主，而亚硝酸盐氮不能稳定存在，更难以准确监测，因此GB 3838—2002中取消了亚硝酸盐氮的项目。

有人提出“同一水样测定的氨氮常常高于总氮，这种结果怎么解释”。这样的结果肯定是错误的。因为总氮测定使用GB 11894—89碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法，该方法是在120～140℃用高压锅消解水样30 min，冷却至室温后测定。由于在碱性介质中氨氮会以氨气形式逸散在水样消解用比色管的气相中，这样测出的总氮只是硝酸盐氮和亚硝酸盐氮及少部分氨氮，当水样中含氨氮较高时，必然出现氨氮高于总氮的结果。

解决办法是把在高压锅中水样消解30 min改为50 min，消解后通过高压锅阀马上放气，趁热将水样管多次摇匀，使气相中的氨气被热的$K_2S_2O_8$消解转变为NO_3^-。辽宁省环境监测中心吕小洁等做了详细研究，并提出了双管消解法，即将水样加入比色管后，将碱性过硫酸钾加入另一小试管中，将小试管置入比色管中（小试管的高度要超出比色管中的试样液面），盖上比色管盖，充分混合比色管内的两种液体，再将比色管包扎经高温高压消解后测定硝酸盐的含量。用GB 11894—89的消解法和双管消解法的比对结果见表15-33和表15-34。

表15-33　两种方法消解-紫外分光光度法总氮监测结果的比对　　单位：μg

序号	氨氮+硝酸盐氮加标量	总氮（单管法）		总氮（双管法）	
		总氮测定结果	回收率（%）	总氮测定结果	回收率（%）
1	0+50.0	50.0	100	50.0	100
2	25.0+25.0	49.4	98.8	49.9	99.8
3	35.0+15.0	48.4	96.8	50.3	100.6
4	45.0+5.0	41.7	83.4	47.6	95.2
5	50.0+0	22.7	45.4	47.3	94.6

表15-34　实际水样两种方法消解-紫外分光光度法总氮监测结果的比对　　单位：mg/L

氨氮＋硝酸盐氮测定结果	总氮（单管法）测定结果	总氮（双管法）测定结果
25.9+0	13.61	26.0
26.4+0	13.0	27.1

由表15-33、表15-34数据可知，当水样中不含氨氮时用两种消解方法效果都很好，随着氨氮浓度的提高回收率降低。但在各种实验条件下，双管消解法的总氮回收率都在94%以上。

为解决碱性消解中存在的氨氮挥发损失问题，吕小洁等用国标消解法进行了过硫酸钾酸性条件下和中性条件下总氮消解的可能性实验研究。用磷酸-过硫酸钾溶液代替碱性过硫酸钾溶液进行酸性消解，不加酸或碱直接过硫酸钾溶液进行消解，消解后的样品不再添加盐酸直接在220 nm和275 nm处比色。结果见表15-35。

表 15-35 酸性消解和中性消解-紫外分光光度法总氮监测结果的比对 单位：mg/L

氨氮+硝酸盐氮	酸性消解		中性消解	
	总氮测定结果	回收率（%）	总氮测定结果	回收率（%）
4.5+0.5	0.64	12.9	1.77	35.4
2.5+2.5	2.62	52.4	3.19	63.8

由表 15-35 可知，过硫酸钾氧化生成氢离子和氧，中性介质不能中和氧化后生成的氢离子，不利于氧化反应的进行，同理可知酸性介质抑制反应的进行。因此，无法用这两种方法来解决氨氮的损失。

（2）消除 $K_2S_2O_8$ 的空白。

有一个问题需要特别提出，用来消解水样的 $K_2S_2O_8$ 中含氮化合物达 0.002%～0.005%，有的可达到 0.01%，使试剂空白的吸光度往往高出工作曲线上 0.3 μg/ml 的吸光度值。可见测总氮的空白比较高，且空白值重现性差，一般难以达到 GB 11894—89 规定的 0.050 mg/L 的最低检出浓度。此外，测定总氮时也必须用无氨水配置各种试剂，且各种酸类及酸溶液必须及时盖紧，防止氨气进入。空白值扣除不合理，可能导致得出错误的监测数据，解决上述问题的办法是：

①试验用水一定使用无氨水，所有的酸性试剂取用后马上加盖；

②即使消解用的 $K_2S_2O_8$ 生产厂家和批号相同，总氮测定的空白也变化较大。每瓶 $K_2S_2O_8$ 至少做 6 个试剂空白，经统计检验后取均值作为空白值扣除；

③如果 $K_2S_2O_8$ 空白过高，可经提纯后使用。提纯方法是将 $K_2S_2O_8$ 溶于 50～60℃的无氨水中，在无氨的洁净处自然冷却至室温后，置于约 4℃的冰箱中，用玻璃砂漏斗滤出结晶后，用红外灯烘干。如果含氮化合物高于 0.005%时，需将前述重结晶步骤重复一次。

（3）氨氮的测定方法：

氨氮的测定方法中，GB 7481—87 水杨酸分光光度法灵敏度较高，适合于地表水的测定；次氯酸盐本身不稳定，应注意在其有效期内使用。

GB 7479—87 纳氏试剂比色法是经典方法，适合于地表水和污水的测定。方法规定测量波长是 420 nm，其实该方法生成的黄棕色络合物在 420 nm 并没有明显的吸收峰。EPA 和 JIS 的标准方法中有的使用 410 nm，有的用 430 nm，前者灵敏度稍高，后者灵敏度稍低。其实 400 nm 灵敏度最高。在使用该方法时应注意以下几点，同时还应注意数据的修约：

①400～500 nm 都可使用，波长越低灵敏度越高，但工作曲线的线性不好。按 GB 7479—87 法配制的同一份标准系列，用 400 nm、410 nm、420 nm、430 nm、450 nm 和 500 nm 测量得出相关系数分别是 0.94、0.95、0.96、0.96、0.997 和 0.9993。可见在测定高含量氨氮时，为取得准确的结果可使用 450～500 nm 波长。

②由前述可知，纳氏试剂法在不同波长都能测量，因此工作曲线和水样必须同时测量，以减少仪器波长重现性引入的误差。

③不能使用标准曲线处理数据，应该使用工作曲线，即标准系列也应经过试样前处理的全程序，如果水样是经过吹气-吸收过程，不能保证氨氮 100%被吹出并吸收，这样会导致监测结果的误差。

此外，食品行业污水、生活污水和有机化工污水中常含有脂肪酸、芳香胺等有机胺

类化合物，都会使测定结果偏高，水样应使用絮凝沉淀处理。在蒸馏处理时，应在 pH 7 或 pH 9.5 的弱碱性溶液中进行，如果 pH＞10 会促使有机氮水解，使测定结果偏高。

在目前环境监测中的方法主要是纳氏试剂法和水杨酸光度法，最低检出浓度分别为 0.025 mg/L 和 0.01 mg/L。所以如果在常规监测和验收监测中使用这两种方法测定的氨氮数据出现小于检出限的情况，或小数点后位数超过定量下限（3 倍检出限）的位数时，就需要考虑一下数据的合理性了。在某次同步监测中上报的 0.009 mg/L、0.800 mg/L、0.160 mg/L 以及 0.180 33 mg/L 等氨氮数据是不合理的。

在使用 GB 7480—87 酚二磺酸分光光度法测定硝酸盐氮时，如果没有发烟 H_2SO_4 可用浓 H_2SO_4 代替，在沸水浴上加热时间从 2h 增加至 6h，此时酚二磺酸溶液虽然不粘稠，也能达到同样效果。

当使用离子色谱法测定 NO_3^-、NO_2^- 时，Cl^- 会干扰 NO_2^- 峰，尤其是测定海水试样时，用电化学检测器 Cl^- 峰和 NO_2^- 峰不能分离，应改用紫外检测器。

15.9.4 总磷的测定

1. 总磷的监测分析方法体系

总磷的监测分析方法都是由两个步骤组成：第一步是将水中各种不同形态的含磷化合物转变为正磷酸盐，主要通过氧化方法使其形态转化，常用的氧化方法有酸性 $K_2S_2O_8$ 氧化法、HNO_3-$HClO_4$、HNO_3-H_2SO_4、$Mg(NO_3)_2$ 或紫外照射法等；第二步是测定氧化成的正磷酸盐求得总磷含量。

磷酸根分析方法基于酸性条件下，磷酸根同钼酸铵（或同时存在酒石酸锑钾）生成磷钼杂多酸。磷钼杂多酸用还原剂抗坏血酸或者氯化亚锡还原成蓝色的络合物（简称钼蓝法），这类方法灵敏度较低，难以满足 I～II 类水质监测的需要。也可以用碱性染料（如孔雀绿）生成多元有色络合物直接进行分光光度测定，该方法灵敏度较高，能满足地表水监测的需要，而罗丹明 6G（Rh 6G）荧光分光光度法是灵敏度最高的方法，但仪器在国内尚未普及。由于磷钼杂多酸内磷与钼组成之比为 1∶2，通过测定钼而间接求得磷钼杂多酸中磷酸根含量能起放大作用，从而提高了磷分析的灵敏度，通常称这种测定磷的方法为间接法。

随着新型仪器的问世和相应的监测分析方法开发研究，发达国家也有使用真空紫外通道 ICP-AES 测定总磷的方法；目前许多发达国家也把离子色谱法测定 PO_4^{3-} 作为标准方法使用，在《水和废水监测分析方法（第四版）》中，也编入了离子色谱法测定 PO_4^{3-} 的统一方法。

2. 检测限和方法体系的选择

钼锑抗磷钼杂多酸法的检出限为 0.010 mg/L，而我国湖库和地表水 I 类标准值分别为 0.01mg/L 和 0.02 mg/L，显然该方法不能用于测定 I 类水质的水体。而氯化亚锡还原光度法的检出限是 0.025 mg/L，其灵敏度更低。孔雀绿磷钼杂多酸法的检出限是 0.005 mg/L，可满足低浓度总磷的测定。而简便易行的离子色谱法磷的检测限仅为 0.08 mg/L，只能测定 IV～V 类地表水和污水，不能用于湖库水的测定。由于我国地表水总磷含量较高，因

此对监测分析方法的选择性不强。

3. 总磷测定中应注意的问题

（1）波长的选择：磷钼杂多酸法中常以抗坏血酸或氯化亚锡还原，我国标准方法都使用 700 nm 比色测定，其实该杂多酸在 690～730 nm 有明显的宽系数峰，最大峰值在 710 nm。因此在测定低含量磷时可使用 710 nm，而测定高浓度磷时，为了减少水样稀释的操作，或避免引入稀释误差，可选用 680～750 nm 波长测定。只要标准系列和水样同时测定就会得到准确的测定结果。其实该钼蓝法的最大吸收峰在 880 nm，为使用方便，我国才规定使用 700 nm 测量。

（2）显色：磷钼杂多酸法显色受试液温度和钼酸铵溶液配制的影响。如果显色水样温度低于 15℃，则显色很慢且不完全，一般在 20℃以上较好，最好将标准系列和水样在 20～30℃水浴中显色 15 min。

此外还应注意，在配制钼酸铵溶液时应将其缓缓倒入硫酸（1+3）溶液中，反之会使显色不充分。

（3）还原剂的使用和稳定：在用 $SnCl_2$ 做还原剂时，$SnCl_2$ 浓度不能高（2 g/100 ml），也不可多加（加 0.25 ml），否则过量的 $SnCl_2$ 会还原钼酸铵，使杂多酸难以生成，显色不稳定。

当使用抗坏血酸做还原剂时由于其易被氧化必须现用现配，既浪费试剂，又产生二次污染。这是由于抗坏血酸中 Cu^{2+}、Ni^{2+}等杂质的催化作用导致其不稳定。在“863 项目”的研究中我们通过实验，在抗坏血酸水溶液中加入适量的 EDTA 和甲酸（也可以用乙酸），置于棕色玻璃瓶中可以较好的保存，有效使用期可达 30 天以上。表 15-36 是使用一次配制的抗坏血酸溶液（50 g/L）和磷标准溶液（10 mg/L），于不同的时间测量的数据。

表 15-36　还原剂抗坏血酸稳定性实验数据

测量次数	配制当天	配制 10d	配制 15d	配制 30d	配制 30d 以上
1	9.95	9.92	9.79	9.86	9.83
2	9.95	9.86	10.44	9.73	9.83
3	10.07	10.10	10.05	10.05	10.04
4	9.95	10.03	10.20	10.10	10.08
5	10.07	9.99	9.78	9.98	9.89
平均值	10.00	9.98	10.05	9.86	9.93
相对配制当天误差（%）	—	−0.2	0.5	−1.4	−0.7

注：以上数据是在相同条件下加入相同量的过量抗坏血酸测定所得。

从表 15-36 的数据可以看出，4 组数据没有明显误差，说明用加入 EDTA 和甲酸的方法可延长抗坏血酸的有效使用期，这在自动在线监测系统的试剂保存方面也是比较好的。

（4）减少 $K_2S_2O_8$ 的空白影响和检测限：在“863 项目”的研究中，发现了使用分析纯的 $K_2S_2O_8$ 测定总磷空白也较高，且不同厂家的空白不同，即使同一厂家生产的 $K_2S_2O_8$ 由于批次不同空白也有变化。因此测定水中总磷与检测限不可能是定值，而绝大部分环

境监测站不做本实验室的检测限，而是千篇一律地照用标准方法，这是不合理的。

总磷在线监测仪对零点校正液进行连续 24 h 的测定，每小时测试一次，在整个测试过程中间不进行标定，所得数据见表 15-37。

表 15-37 空白（零点）实验数据

测定值/（mg/L）								标准偏差（δ）	最低检测限（DL=4.6δ）
0.02	0.05	0.06	0.02	0.08	0.10	0.02	0.04		
0.10	0.10	0.08	0.00	0.11	0.09	0.06	0.09	0.03mg/L	0.15mg/L
0.09	0.07	0.09	0.11	0.05	0.11	0.07	0.05		

从表 15-37 中数据看出零点值不稳定，漂移比较严重，这是因为所采用的试剂过硫酸钾纯度不高、含磷造成的，为了解决这一问题，我们将试剂过硫酸钾进行重结晶提纯。

过硫酸钾重结晶过程：将去离子水加入 1 000 ml 的大烧杯中，置于 40℃水浴中加热，再加入过硫酸钾（AR）固体试剂，配制成饱和溶液，1 份过硫酸钾固体试剂约溶于 25 份水，待冷却至室温后，置于约 4℃的冰箱中待用。将上述溶液在冰水浴中重结晶（不要搅拌），用去离子水洗涤结晶 3 次，用红外灯照射自然慢慢烘干。该方法可将需处理的整瓶试剂一次提纯，烘干后装入试剂瓶待用。表 15-29 是使用重结晶提纯过的过硫酸钾测量的数据，EST－2003 总磷在线监测仪对零点校正液进行连续 24h 的测定，每小时测试一次，在整个测试过程中间不进行标定。

表 15-38 空白（零点）实验数据

测定值/（mg/L）								标准偏差（δ）	最低检测限（DL=4.6δ）
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.002 mg/L	0.01 mg/L
0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		

从表 15-37 和表 15-38 的数据可以看出，使用提纯过的过硫酸钾，零点数据有明显的好转，所以在进行含磷低的地表水测定时，应采用重结晶提纯过的或者纯度高的过硫酸钾溶液进行水样消解。否则检测限会超过水质Ⅰ～Ⅲ类标准值。

（5）减少其他空白和数据报告：除了使用提纯的 $K_2S_2O_8$ 消解水样和认真洗涤玻璃器皿，且在洗涤时不能使用含磷洗涤剂外，试剂提纯是减少空白值的重要手段。在“863 项目”研究中我们发现 $SnCl_2$、HCl、H_2SO_4 都空白较高，还有报道钼酸铵、酒石酸锑钾空白也相当可观。

这些显色剂的提纯方法是：将酸性钼酸铵溶液（由钼酸铵、酒石酸锑钾和硫酸组成）和抗坏血酸溶液或 $SnCl_2$ 溶液，按方法使用的比例相混合后，置于分液漏斗内，用甲基异戊酮萃取 2～3 次，除尽溶液内磷、砷等杂质。

目前在环境监测中使用的测总磷方法是低检出限是 0.005 mg/L，可准确定量的最低浓度是 0.015 mg/L。而水质监测和环保验收报告中曾经出现过总磷的监测数据为 0.005 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.108 33 mg/L、0.290 75 mg/L 以及 0.125 33 mg/L 等情况，这些监测数据的有效数字位数取舍显然不够合理，应分别为：未检出、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.180mg/L、0.291 mg/L 和 0.125 mg/L。

15.10 大气污染物综合排放标准（GB 16297—1996）

我们在建设项目环保验收监测中经常使用该标准，在实际工作中经常遇到难以解决的问题。

1．无组织排放

标准规定无组织排放源上风向 2～50 m 范围内设参考点，排放源下风向 2～50 m 范围内设控制点。而该标准“表 1”的无组织排放监控限值栏中，监控点在“周界外浓度最高点”。

这些规定在实际执行中存在一些困难。如果无组织排放的污染物，如甲醇、甲醛、乙醛等，既易挥发，比重又轻，即使在 2 级风的情况下其最大浓度点也在几百米以外，PM_{10} 更是如此。“周界外浓度最高点”的周界显然与“2～50m 范围内设监制点”存在矛盾，这里的周界是指生产装置的周界，还是工厂的周界也不清楚。

我们在实际工作中，往往在下风向布设几个扇形监控点，发现无组织排放的污染物比重不同、风速不同其最高浓度点距排放源的距离变化较大。此外，最高允许排放速率栏中排气筒最低是 15m，而有些石油化工的产污环节排气筒低于 15m。在实际工作中我们以多点位、多频次监测无组织排放。依据是“低矮排气筒的排放效果同有组织排放，但在一定条件下也可造成与无组织排放相同的后果”。严格说来，以无组织排放监测低于 15m 的排气筒也不是标准中所规定的。

2．非甲烷总烃

非甲烷总烃是监测较多的项目之一，它是油田、石油化工等使用原油的建设项目必测的特征污染物。其监测是先测出总烃再减去甲烷后计算非甲烷总烃的浓度。由于该标准中没有指定出执行标准限值的监测分析方法和采样方法，气袋采样和吸附管采样监测同一个污染源或环境质量的数据相差很大，使用 GC-MS 和 GC（ECD、FID）分别检测同一个样品，结果的可比性也较差。

从污染源的排放项目来看，仅规定 33 项确实太少了，目前化工、石化和电子行业发展很快，其有机污染物排放种类较多，应适当增加。

15.11 环境空气质量标准（GB 3095—1996）

1．铅

标准中指存在于总悬浮颗粒物（TSP）中的铅及其化合物。而过去汽车使用的防爆剂是烷基铅，在 TSP 较低的高温季节，在 TSP 采样时往往烷基铅不被采集，这一定义不能完全反映空气受铅及其化合物污染的实际情况。

2. 氟化物

标准中规定氟化物是指以气态及颗粒物形式存在的无机氟化物。但电子行业使用六氟乙烷、八氟环丁烷、八氟环戊烷、四氟化碳、二氟甲烷、三氟甲烷等多种有机氟化物的量比较大，且氟利昂是破坏臭氧层的有机氟化物，而质量标准不包括，污染物排放标准中又没有限制。这一规定对把握环境质量和控制污染源排放无益。

3. 苯并[a]芘

标准中指存在于可吸入颗粒物中的苯并[a]芘。目前煤炭焦化、废钢铁炼钢、生活垃圾焚烧等都是苯并[a]芘的重要污染源，其存在形式不可能仅在 PM_{10} 中。应该和二噁英类标准相同，在采样时既采集 TSP、PM_{10} 中的苯并[a]芘，也应该采集气态的苯并[a]芘。

此外，标准表 3 中污染物不应以 F 表示，应按规范“氟化物，以 F 计”表示。Pb 也应是“铅及其化合物”。

附录1　标准方法系列

1 气

1.1 空气和废气

序号	类别	项目	方法名称	测定范围/(mg/m³)	最低检出浓度（或检测限）/(mg/m³)	标准编号	发布日期	实施日期
1	火电厂烟气（连续监测）	流量	压差传感器、超声波法和热传感法	0～40 m/s	分辨率 0.1m/s	HJ/T 75—2001 附录 A	2001-09-30	2002-01-01
2		温度	热电偶	0～300℃		HJ/T 75—2001		
3		烟气静压	压力传感器	0～4 kPa	精度±3%	HJ/T 75—2001 附录 A		
4		大气压力	压力传感器	0～120 kPa	精度±2%			
5		水分（湿度）	红外吸收法、测氧计算法	0～20%	精度±10%			
6		含氧量	氧化锆法	0～25%		HJ/T 75—2001		
7	空气	总悬浮颗粒物	重量法		0.001	GB/T 15432—1995	1995-03-25	1995-08-01
	空气		重量法			GB 9802—88	1988-08-06	1988-12-01
8	火电厂烟气（连续监测）	烟尘	光散射法（红外或激光）			HJ/T 75—2001 附录 A	2001-09-30	2002-01-01
			浊度法					
9	锅炉废气		重量法			GB/T 5468—1991	1991-09-14	1992-08-01
10	空气	降尘	重量法		0.2 t/km²，30d	GB/T 15265—94	1994-10-26	1995-06-01
11	固定污染源	沥青烟	重量法	17.0～2 000 mg	5.1mg	HJ/T 45—1999	1999-08-18	2000-01-01
12		石棉尘	镜检法	100～600 根/mm²		HJ/T 41—1999	1999-08-18	2000-01-01
13	大气降水	pH 值	电极法		0.02pH	GB 13580.4—92	1992-06-20	1993-03-01
14		电导率	电极法			GB 13580.3—92	1992-06-20	1993-03-01
15	空气	臭氧	靛蓝二磺酸钠分光光度法	0.030～1.200		GB/T 15437—1995	1995-03-25	1995-08-01
			紫外光度法	2.14 μg/m³～2		GB/T 15438—1995	1995-03-25	1995-08-01
			硼酸碘化钾光度法①		0.006			

序号	类别	项目	方法名称	测定范围/ (mg/m^3)	最低检出浓度（或检测限）/ (mg/m^3)	标准编号	发布日期	实施日期
16	工业尾气	氮氧化物	二磺酸酚分光光度法	100～7 000		GB/T 13906—92	1992-12-02	1993-09-01
			中和滴定法	1 000～20 000			1992-12-02	1993-09-01
	固定污染源		盐酸萘乙二胺分光光度法	2.4～208	0.7	HJ/T 43—1999	1999-08-18	2000-01-01
			紫外分光光度法	34～1 730	10	HJ/T 42—1999	1999-08-18	2000-01-01
	空气		Saltzman 法（酸性高锰酸钾溶液氧化法、三氧化铬-石英砂氧化法）	0.015～2.0		GB/T 15436—1995	1995-03-25	1995-08-01
	火电厂烟气（连续监测）		非分散红外法或化学发光法		10	HJ/T 75—2001	2001-09-30	2002-01-01
	空气		盐酸萘乙二胺比色法	0.01～20	10	GB 8969—88		
17	固定污染源	一氧化碳	非色散红外吸收法	60～150 000	20	HJ/T 44—1999	1999-08-18	2000-01-01
	空气		非分散红外法	0～62.5	0.3	GB 9801—88	1988-08-15	1988-12-01
			定电位电解法[①]	0.62～62	0.6			
			汞置换法[①]	0.02～30	0.04			
18	空气	二硫化碳	乙二胺分光光度法		0.03	GB/T 14680—93	1993-09-18	1994-03-15
19	空气	二氧化氮	Saltzman 法	0.015～2.0		GB/T 15435—1995	1995-03-25	1995-08-01
20	固定污染源	二氧化硫	碘量法	100～6 000		HJ/T 56—2000	2000-12-07	2001-03-01
			定电位电解法	15～14 300		HJ/T 57—2000	2000-12-07	2001-03-01
	空气		甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法		0.003	GB/T 15262—1994	1994-10-26	1995-06-01
	火电厂烟气（连续监测）		非分散红外法或紫外荧光法		10	HJ/T 75—2001	2001-09-30	2002-01-01
	空气		四氯汞盐-盐酸副玫瑰苯胺比色法	0.015～0.500	30	GB 8970—88	1988-03-26	1988-08-01
21	工业废气	耗氧值和氧化氮	重铬酸钾氧化、萘乙二胺比色法	耗氧值 2～200 mg/L，氧化氮 1～100		GB 4921—85	1985-01-18	1985-08-01
22	固定污染源	光气	苯胺紫外分光光度法	无组织排放 0.06～1.0，有组织排放 1.2～20	无组织排放 0.02，有组织排放 0.4	HJ/T 31—1999	1999-08-18	2000-01-01
23	空气	甲醛	乙酰丙酮分光光度法	0.5～800		GB/T 15516—1995	1995-03-15	1995-08-01
24	固定污染源	乙醛	气相色谱法	0.14～30	0.04	HJ/T 35—1999	1999-08-18	2000-01-01
25		非甲烷总烃	气相色谱法	0.12～32	0.04	HJ/T 38—1999	1999-08-18	2000-01-01

序号	类别	项目	方法名称	测定范围/(mg/m³)	最低检出浓度（或检测限）/(mg/m³)	标准编号	发布日期	实施日期
26	空气	总烃	气相色谱法		0.14	GB/T 15263—1994	1994-10-26	1995-06-01
27		恶臭	三点比较式臭袋法			GB/T 14675—93	1993-09-18	1994-03-15
28		氨	氨气敏电极法		0.014	GB/T 14669—93	1993-09-18	1994-05-01
			次氯酸钠-水杨酸分光光度法	0.008～110	0.008	GB/T 14679—93	1993-09-18	1994-03-15
			纳氏试剂比色法	0.5～800	0.25	GB/T 14668—93	1993-09-18	1994-05-01
			离子色谱法		0.007	①		
29		硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫	气相色谱法		0.000 2～0.001 0	GB/T 14678—93	1993-09-18	1994-03-15
30	固定污染源	氰化氢	异烟酸-吡唑啉酮分光光度法	无组织排放 0.005 0～0.17，有组织排放 0.29～8.8	无组织排放 0.002，有组织排放 0.09	HJ/T 28—1999	1999-08-18	2000-01-01
31		氯化氢	硫氰酸汞分光光度法	无组织排放 0.16～0.80，有组织排放 3.0～25	无组织排放 0.05，有组织排放 0.9	HJ/T 27—1999	1999-08-18	2000-01-01
			离子色谱法	$(0.10\sim2.00)\times10^{-3}$	0.003	①		
32		氯气	甲基橙分光光度法			HJ/T 30—1999	1999-08-18	2000-01-01
33	大气降水	氯化物	硫氰酸汞高铁光度法	0.4～6.0 mg/L	0.03 mg/L	GB 13580.9—92	1992-06-20	1993-03-01
34	固定污染源	氟化物	离子选择电极法	1～1 000	0.06	HJ/T 67—2001	2001-07-27	2001-11-01
	大气降水		新氟试剂光度法	0.06～1.5 mg/L	0.05 mg/L	GB 13580.10—92	1992-06-20	1993-03-01
	空气		石灰滤纸-氟离子选择法		0.18 μg/(dm²·d)	GB/T 15433—1995	1995-03-25	1995-08-01
			滤膜-氟离子选择法		0.5 μg/m³	GB/T 15434—1995	1995-03-25	1995-08-01
35	大气降水	铵盐	次氯酸钠-水杨酸光度法	0.02～1.2 mg/L	0.01 mg/L	GB 13580.11—92	1992-06-20	1993-03-01
			纳氏试剂光度法	0.06～1.5 mg/L	0.05 mg/L		1992-06-20	1993-03-01
36		硝酸盐	镉柱还原法	0.01～0.2 mg/L	0.004 mg/L	GB 13580.8—93	1992-06-20	1993-03-01
			紫外光度法	0.4～10 mg/L	0.2 mg/L	GB 13580.8—92	1992-06-20	1993-03-01
37		亚硝酸盐	N-（1-萘基）-乙二胺光度法	0.01～0.02	0.04 mg/L	GB 13580.7—92	1992-06-20	1993-03-01
38	废气	硫酸浓缩尾气硫酸雾	铬酸钡比色法	100～30 000		GB 4920—85	1985-01-18	1985-08-01
39	大气降水	硫酸盐	铬酸钡-二苯碳酰二肼光度法	0.5～10 mg/L	0.1 mg/L	GB 13580.6—92	1992-06-20	1993-03-01
			硫酸钡浊度法	1.0～70 mg/L	0.4 mg/L		1992-06-20	1993-03-01

序号	类别	项目	方法名称	测定范围/(mg/m^3)	最低检出浓度（或检测限）/(mg/m^3)	标准编号	发布日期	实施日期
40	固定污染源	铬酸雾	二苯基碳酰二肼分光光度法	无组织排放 0.001 8～30.3，有组织排放 0.018～12	无组织排放 0.000 5，有组织排放 0.005	HJ/T 29—1999	1999-08-18	2000-01-01
41	固定污染源	苯胺类	气相色谱法	线性范围 10^3	苯胺、N,N-二甲基苯胺，0.05；2,5-二硝基苯胺、间硝基苯胺，0.08；邻硝基苯胺，0.06；对硝基苯胺，0.2	HJ/T 68—2001	2001-07-27	2001-11-01
	空气	苯胺类	盐酸萘乙二胺分光光度法	0.5～600		GB/T 15502—1995	1995-03-15	1995-08-01
42	大气降水	氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐	离子色谱法		F^-、Cl^- 0.03，NO_2^- 0.05，NO_3^-、SO_4^{2-} 0.10 mg/L	GB 13580.5—92	1992-06-20	1993-03-01
43	大气降水	钙、镁	原子吸收分光光度法	钙 0.2～7mg/L，镁 0.02～0.5 mg/L	钙 0.02 mg/L，镁 0.002 5 mg/L	GB 13580.13—92	1992-06-20	1993-03-01
44	固定污染源	镉	对一偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸分光光度法		0.000 1	HJ/T 64.3—2001	2001-07-27	2001-11-01
			火焰原子吸收分光光度法	0.05～1.0 $\mu g/m^3$	3×10^{-6}	HJ/T 64.1—2001	2001-07-27	2001-11-01
			石墨炉原子吸收分光光度法	0.5～10 ng/m^3	3×10^{-8}	HJ/T 64.2—2001	2001-07-27	2001-11-01
45		甲醇	气相色谱法	5.0～10 000	2	HJ/T 33—1999	1999-08-18	2000-01-01
46		甲酸、乙酸	离子色谱法			①		
47		氯乙烯	气相色谱法	0.26～10 000	0.08	HJ/T 34—1999	1999-08-18	2000-01-01
48	气	甲苯、二甲苯、苯乙烯	热脱附气相色谱法		0.001 0～0.002 0	GB/T 14677—93	1993-09-18	1994-03-15
49			活性炭吸附二硫化碳解析气相色谱法		0.01	①		
50		苯乙烯	气相色谱法		0.002 7	GB/T 14670—93	1993-09-18	1994-05-01
51		低分子醛	气相色谱法①		0.01			
52	固定污染源	丙醛	气相色谱法	0.31～100	0.1	HJ/T 36—1999	1999-08-18	2000-01-01
53		丙烯腈	气相色谱法	0.26～33.0	0.2	HJ/T 37—1999	1999-08-18	2000-01-01

序号	类别	项目	方法名称	测定范围/(mg/m^3)	最低检出浓度（或检测限）/(mg/m^3)	标准编号	发布日期	实施日期
54	固定污染源	氯苯类化合物	气相色谱法	定量下限无组织排放氯苯 0.05、1,4-二氯苯 0.10、1,2,4-三氯苯 0.11，有组织排放氯苯 0.60、1,4-二氯苯 1.2、1,2,4-三氯苯 1.4	无组织排放氯苯 0.02、1,4-二氯苯 0.03、1,2,4-三氯苯 0.03，有组织排放氯苯 0.2、1,4-二氯苯 0.4、1,2,4-三氯苯 0.4	HJ/T 39—1999	1999-08-18	2000-01-01
			气相色谱法		氯苯 0.04、1,4-二氯苯 0.11、1,2,4-三氯苯 0.36	HJ/T 66—2001	2001-07-27	2001-11-01
55		酚类化合物	4-氨基安替比林分光光度法	无组织排放直接比色法 0.083～0.17、萃取比色法 0.008 3～0.17，有组织排放 1.0～80	无组织排放直接比色 0.03、萃取比色法 0.003，有组织排放 0.3	HJ/T 32—1999	1999-08-18	2000-01-01
56	气	三甲胺	气相色谱法		0.002 5	GB/T 14676—93	1993-09-18	1994-03-15
57		硝基苯类（一硝基和二硝基化合物）	锌还原-盐酸萘乙二胺分光光度法	6～1 000		GB/T 15501—1995	1995-03-15	1995-08-01
58		邻苯二甲酸酯类	液相色谱法[1]		0.01～0.03			
59	固定污染源	苯并(a)芘	高效液相色谱法	$7.6ng/m^3$～$4.0\mu g/m^3$	$2\ ng/m^3$	HJ/T 40—1999	1999-08-18	2000-01-01
	空气		高效液相色谱法		乙腈/水流动相 $0.06\ ng/m^3$，甲醇/水流动相 $0.18\ ng/m^3$	GB/T 15439—1995	1995-03-25	1995-08-01
	空气飘尘		乙酰化滤纸层析荧光分光光度法		$20\ pg/m^3$	GB 8971—88	1988-03-26	1988-08-01
60	气	多环芳烃	气相色谱一质谱法[1]		3×10^{-6}			
61	气	甲基对硫磷	气相色谱法[1]		0.001 7			
			盐酸萘乙二胺分光光度法[1]	0.01～5.00	0.008			
62		敌百虫和敌敌畏	间苯二酚荧光法[1]		0.07			
63	气	吡啶	巴比妥酸分光光度法[1]		0.001（30 L）			
			气相色谱法[1]		0.04			
64	气	肼偏	分光光度法[1]		0.001（60 L）			
65	气	二甲基肼	分光光度法[1]		0.02（100 L）			

序号	类别	项目	方法名称	测定范围/(mg/m^3)	最低检出浓度（或检测限）/(mg/m^3)	标准编号	发布日期	实施日期
66	气	肼、偏二甲基肼	气相色谱法①	肼 0.026～6.7、偏二甲基肼 0.007～1.0	0.007（100 L）			
67	气	多氯代二苯并二噁英和多氯代二苯并呋喃	同位素稀释高分辨毛细管气相色谱/高分辨质谱法		提取物 TCDD、TCDF，0.5 pg/μl；PeCDD、PeCDF、HxCDD、HxCDF、HpCDD、HpCDF，2.5 pg/μl；OCDD、OCDF，5.0 pg/μl	HJ/T 77—2001	2001-10-19	2002-01-01
68	车废气	汽油车排气污染物	怠速法			GB/T 3845—93	1993-12-10	1994-05-01
69	车废气	汽油车燃油蒸发污染物	收集法			GB/T 14763—93	1993-12-10	1994-05-01
70	大气降水	钠、钾	原子吸收分光光度法	钾 0.08～4mg/L，钠 0.02～0.04mg/L	钾 0.013 mg/L，钠 0.008 mg/L	GB 13580.12—92	1992-06-20	1993-03-01
71	固定污染源	镍	丁二酮肟-正丁醇萃取分光光度法	0.4～1.6mg/L	0.002 mg/L	HJ/T 63.3—2001	2001-07-27	2001-11-01
71	固定污染源	镍	火焰原子吸收分光光度法	0.01～0.5	0.03 μg/m³	HJ/T 63.1—2001	2001-07-27	2001-11-01
71	固定污染源	镍	石墨炉原子吸收分光光度法	5～200 ng/m³	3 ng/m³	HJ/T 63.2—2001	2001-07-27	2001-11-01
72	空气	铅	火焰原子吸收分光光度法		0.000 5	GB/T 15264—1994	1994-10-26	1995-06-01
73	空气	汞	巯基棉富有成效集—冷原子荧光分光光度法①	0.01～30	6×10^{-6}（采样15L）			
73	空气	汞	金膜富集—冷原子吸收分光光度法①	0.01～30	1×10^{-5}（采样60L）			
74	固定污染源	锡	石墨炉原子吸收分光光度法	5～100 ng/m³	3 ng/m³	HJ/T 65—2001	2001-07-27	2001-11-01
75	车废气	柴油机自由加速烟度	滤纸烟度法			GB/T 3846—93	1993-12-10	1994-05-01
76	空气	碘-131	γ 谱仪		$3.7\times10^{-3}Bq\cdot m^{-3}$	GB/T 14584—93	1993-08-30	1994-04-01
77	柴油机		汽车柴油机全负荷烟度测量方法			GB/T 3847—83	1983-09-14	1984-04-01
78	气		PM_{10}采样器技术要求及检测方法			GB/T 4918—85	1985-01-18	1985-08-01

注：①《空气和废气监测分析方法》(第四版)。

1.2 室内空气

室内空气监测项目的分析方法，参照《室内环境空气质量监测技术规法》（HJ/T 167—2004）中附录。

室内空气监测项目、监测方法及检出限

序号	项目	方法名称	测定范围/（mg/L）	最低检出浓度（或检测限）/（mg/L）	HJ/T 167—2004	参照标准
1	温度	玻璃液体温度计法	－10～50℃	准确度±0.3℃	附录 A.1	GB/T 18204.13
		数显式温度计法	－10～50℃	准确度±0.3℃	附录 A.1	
2	相对湿度	通风干湿表法	12%～99%	准确度±0.3℃	附录 A.2	GB/T 18204.14
		氯化锂湿度计法	12%～99%	准确度±0.3℃	附录 A.2	
		电容式数字湿度计法	12%～99%	准确度±0.3℃	附录 A.2	
3	空气流速	热球式电风速计法	0.01～20 m/s	准确度±0.5℃	附录 A.3	GB/T 18204.15
		数字式风速表法	0.01～20 m/s	准确度±0.5℃	附录 A.3	
	新风量	示踪气体法			附录 A.4	GB/T 18204.18
4	二氧化硫	甲醛溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法		0.007	附录 B.1	GB/T 16128，GB/T 15262
		紫外荧光法		0.006	附录 B.2	
5	二氧化氮	改进的 Saltzaman 法	0.03～1.7		附录 C.1	GB 12372
		化学发光法		0.004	附录 C.2	GB/T 15435
6	一氧化碳	非分散红外法	0～62.5	0.125	附录 D.1	GB 9801
		气相色谱法	0.50～50.0	0.5	附录 D.2	
		电化学法	1.0～60/125	0.6	附录 D.3	
7	二氧化碳	非分散红外线气体分析法	0～0.5%/1.5%	0.01%	附录 E.1	GB/T 18204.24
		气相色谱法	0.02%～0.6%	0.01%	附录 E.2	
		容量滴定法	0.001%～0.5%	0.00%	附录 E.3	
8	氨	靛酚蓝分光光度法	0.01～0.5	0.000 2	附录 F.5	GB/T 18204.25
		纳氏试剂分光光度法		0.03	附录 F.3	GB/T 14668
		离子选择电极法		0.014	附录 F.2	GB/T 14669
		次氯酸钠-水杨酸分光光度法	0.008～110	0.000 1	附录 F.1	GB/T 14679
		光离子化气相色谱法	0.05～100	0.05	附录 F.4	
9	臭氧	紫外光度法	2.14 μg/m^3～2		附录 G.2	GB/T 15438
		靛蓝二磺酸钠分光光度法	0.030～1.200	0.01	附录 G.1	GB/T 18204.27，GB/T 15437
		化学发光法		0.005	附录 G.3	
10	甲醛	AHMT 分光光度法	0.01～0.16		附录 H.1	GB/T 16129
		酚试剂分光光度法	0.01～0.15		附录 H.2	GB/T 18204.26
		气相色谱法		0.2 μg/ml	附录 H.3	GB/T 15516
		乙酰丙酮分光光度法		0.008	附录 H.4	
		电化学传感器法	0～10	0.01	附录 H.5	

序号	项目	方法名称	测定范围/（mg/L）	最低检出浓度（或检测限）/（mg/L）	HJ/T 167—2004	参照标准
11	苯系物	活性炭吸附-二硫化碳提取毛细管气相色谱法	苯 0.025～20，甲苯 0.05～20，二甲苯 0.1～20		附录 I.1	GB/T 18883，GB 11737
		光离子化气相色谱法	5 μg/m³～500	5 μg/m³	附录 I.3	
		Tenax-GC 吸附-热解吸气相色谱法		1.2～2.0 μg/m³	附录 I.1、附录 I.2	GB 11737，GB 14677
12	可吸入颗粒物	撞击式-称重法			附录 J	GB/T 17095
13	总挥发性有机化合物	热解吸-毛细管气相色谱法	0.5 μg/m³～100		附录 K.1	GB/T 18883
		光离子化气相色谱法	5 μg/m³～350	5 μg/m³	附录 K.3	
		光离子化总量直接检测法（非仲裁用）	5 μg/m³～350	5 μg/m³	附录 K.4	
14	苯并[a]芘	高效液相色谱法		乙腈/水 流动相 6×10^{-5} μg/m³，甲醇/水 流动相 1.8×10^{-4} μg/m³	附录 L	GB/T 15439
15	菌落总数	撞击法			附录 M	GB/T 18883
16	氡 ^{222}Rn	两步测量法	10～10^5Bq/m³	10Bq/m³	附录 N	

2 水

2.1 水和污水

序号	类别	监测项目	分 析 方 法	测定范围/（mg/L）	最低检出浓度（量，检测限）/（mg/L）	标准编号	发布日期	实施日期
1	水	水温	温度计或颠倒温度计测定法		0.1℃	GB 13195—91	1991-08-31	1992-06-01
2	水	色度	铂钴比色法		—	GB 11903—89	1989-12-25	1990-07-01
			稀释倍数法			GB 11903—89	1989-12-25	1990-07-01
3	水	臭	文字描述法①		—			
			臭阈值法①		—			
4	水	浊度	分光光度法		3 度	GB 13200—91	1991-08-31	1992-06-01
			目视比浊法		1 度	GB 13200—91	1991-08-31	1992-06-01
5	水	透明度	铅字法		0.5 cm	①		
	水		塞氏圆盘法		0.5 cm	①		
6	水	pH 值	玻璃电极法		0.01 pH	GB 6920—86	1986-10-10	1987-03-01
7	水	悬浮物	重量法		4	GB 11901—89	1989-12-25	1990-07-01
8	水	矿化度	重量法①		4			
9	水	全盐量	重量法		10	HJ/T 51—1999	1999-08-18	2000-01-01
10	水	电导率	电导仪法①		1 μS/cm（25℃）			
11	水	总硬度	EDTA 滴定法		0.05 mmol/L	GB 7477—87	1987-03-14	1987-08-01
			钙镁换算计①		—			
			流动注射法①		—			

序号	类别	监测项目	分析方法	测定范围/（mg/L）	最低检出浓度（量，检测限）/（mg/L）	标准编号	发布日期	实施日期
12	水	溶解氧	碘量法		0.2	GB 7489—87	1987-03-14	1987-08-01
			电化学探头法			GB 11913—89	1989-12-25	1990-07-01
13	水	高锰酸盐指数	碱性高锰酸钾法[1]		0.5			
			酸性高锰酸钾法	0.5～4.5		GB 11892—89	1989-12-25	1990-07-01
14	水	化学需氧量	库仑法[1]	测定上限 100	2			
			快速 COD 法（催化快速法，密闭催化消解法，节能加热法）		2			
			碘化钾碱性高锰酸钾法	测定上限 62.5	0.2	HJ/T 132—2003	2003-09-30	2004-01-01
	高氯废水		氯气校正法		30	HJ/T 70—2001	2001-09-11	2001-12-01
	水		重铬酸盐法	采用重铬酸钾溶液 0.25mol/L 时为 50～700，0.025 mol/L 时为 5～50	30	GB 11914—89	1989-12-25	1990-07-01
15	水	生化需氧量	稀释与接种法			GB 7488—87	1987-03-14	1987-08-01
	水		微生物传感器快速测定法			HJ/T 86—2002	2002-01-09	2002-07-01
16	水	氨氮	气相分子吸收光谱法	测定上限 50	0.003	HJ/T 195—2005		
			纳氏试剂比色法		0.05	GB/T 7479—87	1987-03-14	1987-08-01
			纳氏试剂目视法		0.02			
			水杨酸分光光度法		0.01	GB/T 7481—87	1987-03-14	1987-08-01
			蒸馏和滴定法	测定上限 1 000	0.2	GB/T 7478—87	1987-03-14	1987-08-01
17	水	挥发酚	蒸馏后萃取 4-氨基安替比林光度法	0.002～6	0.002	GB 7490—87		
			蒸馏后 4-氨基替比林分光光度法		0.5		1987-03-14	1987-08-01
	废水		蒸馏后溴化容量法			GB 7491—87	1987-03-14	1987-08-01
18	水	总有机碳	非色散红外线吸收法	0.5～60	0.5	GB 13193—91	1991-08-31	1992-06-01
			燃烧氧化-非分散红外吸收法		0.5	HJ/T 71—2001	2001-09-29	2002-01-01
19	水	油类	重量法[1]		10			
			非分散红外法	0.02～1 000（0.5～5 L）		GB/T 16488—1996	1996-08-01	1997-01-01
			红外分光光度法		0.1（500 ml），0.01（5 L）	GB/T 16488—1996	1996-08-01	1997-01-01
20	水	总氮	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	测定上限 4	0.05	GB 11894—89	1989-12-25	1990-07-01
			气相分子吸收光谱法	测定上限 100	0.01	HJ/T 199—2005		
21	水	总磷	孔雀绿—磷钼杂多酸分光光度法[1]	0～0.3	0.001			
			钼锑抗分光光度法[1]	测定上限 0.6	0.01			
			离子色谱法[1]		0.01			
			钼酸铵分光光度法	测定上限 0.6	0.01	GB 11893—89	1989-12-25	1990-07-01

序号	类别	监测项目	分析方法	测定范围/（mg/L）	最低检出浓度（量，检测限）/（mg/L）	标准编号	发布日期	实施日期
22	水	亚硝酸盐氮	N-(1-萘基-)-乙二胺比色法		0.005	GB 13580.7—92		
			α-萘胺比色法		0.003	GB 13589.5—92		
			离子色谱法①		0.05			
			分光光度法	测定上限 0.20	0.003	GB 7493—87	1987-03-14	1987-08-01
			气相分子吸收光谱法	测定上限 10	0.002	HJ/T 197—2005		
23	水	硝酸盐氮	紫外分光光度法①	测定上限 4	0.08			
			离子色谱法①		0.04			
			电极流动法①	1.00～1 000	0.2			
			酚二磺酸分光光度法	测定上限 2.0	0.02	GB 7480—87	1987-03-14	1987-08-01
			气相分子吸收光谱法	测定上限 10	0.006	HJ/T 198—2005		
24	水	凯氏氮	滴定法		0.2	GB 11891—89	1989-12-25	1990-07-01
			气相分子吸收光谱法	测定上限 50	0.01	HJ/T 196—2005		
25	水	酸度	酸碱指示剂滴定法①					
			电位滴定法①					
26	水	碱度	酸碱指示剂滴定法①					
			电位滴定法①					
27	水	无机阴离子	离子色谱法		F^-、Cl^- 0.02，NO_2^- 0.03，NO_3^- 0.08，HPO_4^{3-} 0.12，SO_4^{2-} 0.09	HJ/T 84—2001	2001-12-19	2002-04-01
28	水	氯化物	电位滴定法①		3.4			
			离子色谱法①		0.04			
			电极流动法①	9.0～1 000	0.9			
			硝酸银滴定法	10～500		GB 11896—89	1989-12-25	1990-07-01
29	水	游离氯和总氯	N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法	0.03～5		GB 11897—89	1989-12-25	1990-07-01
			N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法	0.03～5		GB 11898—89	1989-12-25	1990-07-01
30	废水	二氧化氯	连续滴定碘量法		—	GB 4287—92 附录 A	1992-05-18	1992-07-01
31	水	氟化物	离子色谱法①		0.02			
			氟试剂分光光度法		0.05	GB 7483—87	1987-03-14	1987-08-01
			离子选择电极法		0.05	GB 7484—87	1987-03-14	1987-08-01
			茜素磺酸锆目视比色法		0.05	GB 7482—87	1987-03-14	1987-08-01
32	水	总氰化物	异烟酸—吡唑啉酮比色法	测定上限 0.25	0.004	GB 7486—87	1987-03-14	1987-08-01
			吡啶—巴比妥酸比色法	测定上限 0.45	0.002	GB 7486—87	1987-03-14	1987-08-01
			硝酸银滴定法	测定上限 100	0.25	GB 7486—87	1987-03-14	1987-08-01

序号	类别	监测项目	分 析 方 法	测定范围/（mg/L）	最低检出浓度（量，检测限）/（mg/L）	标准编号	发布日期	实施日期
33	水	氰化物	异烟酸—巴比妥酸分光光度法①		0.001			
			催化快速法①	0.002～0.5				
			硝酸银滴定法	测定上限 100	0.25	GB 7487—87	1987-03-14	1987-08-01
			异烟酸—吡唑啉酮比色法	测定上限 0.25	0.004	GB 7487—87	1987-03-14	1987-08-01
			吡啶—巴比妥酸比色法	测定上限 0.45	0.002	GB 7487—87	1987-03-14	1987-08-01
34	水	硫氰酸盐	异烟酸—吡唑啉酮分光光度法	0.15～1.5	0.04	GB/T 13897—92	1992-12-02	1993-09-01
35	水	铁(II、III)氰化合物	原子吸收分光光度法		0.5	GB/T 13898—92		
			三氯化铁分光光度法		0.4	GB/T 13899—92		
36	水	铁、锰	火焰原子吸收分光光度法		铁 0.03，锰 0.01	GB 11911—89	1989-12-25	1990-07-01
37	水	硫酸盐	铬酸钡光度法①		1			
			离子色谱法①		0.09			
			火焰原子吸收分光光度法	测定上限 30	0.4	GB 13196—91	1991-08-31	1992-06-01
			重量法	测定上限 5 000	10	GB 11899—89	1989-12-25	1990-07-01
38	水	硫化物	间接火焰原子吸收法①					
			碘量法		0.4	HJ/T 60—2000	2000-12-07	2001-03-01
			气相分子吸收光谱法	测定上限 10	0.002	HJ/T 200—2005		
			亚甲基蓝分光光度法	测定上限 0.500	0.005	GB/T 16489—1996	1996-08-01	1997-01-01
			直接显色分光光度法	0.008～25	0.004	GB/T 17133—1997	1997-12-08	1998-05-01
39	水	银	3,5-Br_2-PADAP 分光光度法	测定上限 1.0	0.02	GB 11909—89	1989-12-25	1990-07-01
			镉试剂 2B 分光光度法	测定上限 0.8	0.01	GB 11908—89	1989-12-25	1990-07-01
			火焰原子吸收分光光度法	测定上限 5.0	0.03	GB 11907—89	1989-12-25	1990-07-01
40	水	砷	硼氢化钾-硝酸银分光光度法	测定上限 12μg/L	0.4 μg/L	GB 11900—89	1989-12-25	1990-07-01
			二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法		0.007	GB 7485—87	1987-03-14	1987-08-01
			氢化物发生原子吸收法①	0.001～0.012	0.000 25			
			等离子发射光谱法①		0.1			
			原子荧光法①		0.000 2			
41	水	铍	等离子发射光谱法①		0.000 3			
			铬菁 R 分光光度法	0.7～40.0 μg/L	0.2 μg/L	HJ/T 58—2000	2000-12-07	2001-03-01
			石墨炉原子吸收分光光度法	0.2～0.5 μg/L	0.02μg/L	HJ/T 59—2000	2000-12-07	2001-03-01

序号	类别	监测项目	分析方法	测定范围/（mg/L）	最低检出浓度（量，检测限）/（mg/L）	标准编号	发布日期	实施日期
42	水	镉	在线富集流动注射—火焰原子吸收法		2μg/L	环监测[1995]079号文		
			直接火焰原子吸收法	0.01～1	0.05	GB 7475—87	1987-03-14	1987-08-01
	地下水、地表水		螯合萃取火焰原子吸收法	1～50μg/L	1μg/L	GB 7475—87	1987-03-14	1987-08-01
	水		石墨炉原子吸收法①	0.10～2μg/L				
			阳极溶出伏安法①	0.001～1	0.5μg/L			
			示波极谱法①		10^{-6}mol/L			
			等离子发射光谱法①		0.003			
			双硫腙分光光度法		1μg/L	GB/T 7471—87	1987-03-14	1987-08-01
43	水	铬	火焰原子吸收法①	0.1～5	0.03			
			高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法	测定上限 1.0	0.004	GB 7466—87	1987-03-14	1987-08-01
			硫酸亚铁铵滴定法		1		1987-03-14	1987-08-01
			等离子发射光谱法①		0.01			
44	水	六价铬	二苯碳酰二肼分光光度法		0.004	GB 7467—87	1987-03-14	1987-08-01
45	水	铜	直接火焰原子吸收法	0.05～5	0.05	GB 7475—87	1987-03-14	1987-08-01
	地下水、地表水		螯合萃取火焰原子吸收法	1～50μg/L	1 μg/L	GB 7475—87	1987-03-14	1987-08-01
	水		在线富集流动注射—火焰原子吸收法①		2 μg/L			
			阳极溶出伏安法①	0.001～1	0.5 μg/L			
			示波极谱法①		10^{-6}mol/L			
			等离子发射光谱法①		0.01			
			石墨炉原子吸收法①	1～50μg/L				
			2,9-二甲基-1,10-菲啰啉光度法	测定上限 3	0.06	GB/T 7473—87	1987-03-14	1987-08-01
			二乙基二硫化氨基甲酸钠分光光度法	0.02～0.60	0.01	GB/T 7474—87	1987-03-14	1987-08-01
46	污水	汞	高锰酸钾-过硫酸钾消解法 双硫腙分光光度法	测定上限 40 μg/L	2μg/L	GB 7469—87	1987-03-14	1987-08-01
	水		冷原子吸收分光光度法		0.1 μg/L	GB 7468—87	1987-03-14	1987-08-01
			原子荧光法		0.01μg/L			
47	水	铁	火焰原子吸收法		0.03	GB 11911—89	1989-12-25	1990-07-01
			邻菲啰啉分光光度法①	测定上限 5.00	0.03			
48	水	铁（Ⅱ、Ⅲ）氰络合物	三氯化铁分光光度法	2～10	0.4	GB/T 13899—92	1992-12-02	1993-09-01
			原子吸收分光光度法	2～10	0.5	GB/T 13898—92	1992-12-02	1993-09-01
49	水	锰	火焰原子吸收法		0.01	GB 11911—89	1989-12-25	1990-07-01
			等离子发射光谱法①		0.001			
			高碘酸钾分光光度法	测定上限 3	0.02	GB 11906—89	1989-12-25	1990-07-01

序号	类别	监测项目	分析方法	测定范围/（mg/L）	最低检出浓度（量，检测限）/（mg/L）	标准编号	发布日期	实施日期
50	水	镍	等离子发射光谱法①		0.01			
			丁二酮肟分光光度法	测定上限 10	0.25	GB 11910—89	1989-12-25	1990-07-01
			火焰原子吸收分光光度法		0.05	GB 11912—89	1989-12-25	1990-07-01
51	水	铅	直接火焰原子吸收法	0.2～10	0.2（直接法）	GB 7475—87	1987-03-14	1987-08-01
	地下水、地表水		螯合萃取火焰原子吸收法	10～200 μg/L	10 μg/L（螯合萃取法）	GB 7475—87	1987-03-14	1987-08-01
	水		在线富集流动注射—火焰原子吸收法		5.0 μg/L	环监[1995]079号文		
			双硫腙分光光度法		0.01	GB 7470—87	1987-03-14	1987-08-01
			阳极溶出伏安法①	0.001～1	0.5 μg/L			
			石墨炉原子吸收法①	1～5 μg/L				
			等离子发射光谱法①		0.05			
			示波极谱法	0.10～10.0	0.02	GB/T 13896—92	1992-12-02	1993-09-01
52	水	锑	火焰原子吸收法	测定上限 40	0.2			
			5-Br-PADAP 光度法	测定上限 1.2	0.05			
			原子荧光法①		0.000 2			
53	水	铋	原子荧光法①		0.000 2			
54	水	硒	原子荧光法①		0.5 μg/L			
			2,3-二氨基萘荧光法		0.25 μg/L	GB 11902—89	1989-12-25	1990-07-01
			石墨炉原子吸收分光光度法	0.015～0.2	0.003	GB/T 15505—1995	1995-03-15	1995-08-01
55	水	锌	火焰原子吸收法	0.05～1	0.02	GB 7475—87	1987-03-14	1987-08-01
			在线富集流动注射—火焰原子吸收法①		2μg/L			
			阳极溶出伏安法①	0.001～1	0.5μg/L			
			示波极谱法①		10^{-6}mol/L			
			等离子发射光谱法①		0.006			
			双硫腙分光光度法		0.005	GB 7472—87	1987-03-14	1987-08-01
56	水	钾	火焰原子吸收法	0.05～4.00	0.03	GB 11904—89	1989-12-25	1990-07-01
			等离子发射光谱法①		0.5			
57	水	钠	火焰原子吸收法	0.01～2.00	0.01	GB 11904—89	1989-12-25	1990-07-01
			等离子发射光谱法①		0.2			
58	水	钙	火焰原子吸收法	0.1～6.0	0.02	GB 11905—89	1989-12-25	1990-07-01
			等离子发射光谱法①		0.002			
	地下水、地表水		EDTA 滴定法	2～100		GB 7476—87	1987-03-14	1987-08-01

序号	类别	监测项目	分 析 方 法	测定范围/（mg/L）	最低检出浓度（量，检测限）/（mg/L）	标准编号	发布日期	实施日期
59	地下水、地表水	钙和镁总量	EDTA 滴定法		0.05 mmol/L	GB 7477—87	1987-03-14	1987-08-01
60	水	镁	火焰原子吸收法	0.01～0.6	0.002	GB 11905—89	1989-12-25	1990-07-01
61	水	钼	无火焰原子吸收法[2]		0.003			
62	水	钴	无火焰原子吸收法[2]		0.002			
63	水	硼	姜黄素分光光度法	测定上限 1.0	0.02	HJ/T 49—1999	1999-08-18	2000-01-01
64	水	锑	氢化物原子吸收法[2]		0.002 5			
65	水	钡	无火焰原子吸收法[2]		0.006 18			
			电位滴定法	47.1～1 180 μg	28 μg	GB/T 14671—93	1993-10-27	1994-05-01
			原子吸收分光光度法	1.7～500		GB/T 15506—1995	1995-03-15	1995-08-01
66	水	钒	石墨炉原子吸收分光光度法[2]		0.007			
			石墨炉原子吸收分光光度法	0.05～1.0		GB/T 14673—93	1993-10-27	1994-05-01
			钽试剂（BPHA）萃取分光光度法	0.018～10.0		GB/T 15503—1995	1995-03-15	1995-08-01
67	水	钛	催化示波极谱法[2]		0.4 μg/L			
			水杨基荧光酮分光光度法[2]		0.02			
68	水	铊	无火焰原子吸收法[2]		4 ng/L			
69	水	二硫化碳	二乙胺乙酸铜分光光度法	0.045～1.46		GB/T 15504—1995	1995-03-15	1995-08-01
70	水	黄磷	钼-锑-钪分光光度法[2]		0.002 5			
71	水	挥发性卤代烃	顶空气相色谱法		三氯甲烷 0.3 μg/L，四氯化碳 0.05 μg/L，三氯乙烯 0.5 μg/L，四氯化碳 0.2 μg/L，三溴甲烷 1 μg/L	GB/T 17130—1997	1997-12-08	1998-05-01
72	水	苯系物	顶空气相色谱法	0.005～0.1	0.005	GB 11890—89	1989-12-25	1990-07-01
			二硫化碳萃取气相色谱法	0.05～12	0.05	GB 11890—89	1989-12-25	1990-07-01
73	水	1,2-二氯苯、1,4-二氯苯、2,4-三氯苯	气相色谱法		1,2-二氯苯 2 μg/L，1,4-二氯苯 5 μg/L，1,2,4-三氯苯 1 μg/L	GB/T 17131—1997	1997-12-08	1998-05-01
74	水	氯苯	气相色谱法		0.01（100 ml）	HJ/T 74—2001	2001-09-29	2002-01-01
75	水	苯胺类	N-（1-萘基）乙二胺偶氮分光光度法	测定上限 1.6	0.03	GB 11889—89	1989-12-25	1990-07-01

序号	类别	监测项目	分析方法	测定范围/(mg/L)	最低检出浓度(量,检测限)/(mg/L)	标准编号	发布日期	实施日期
76	水	苯胺类	高效液相色谱法[①]		苯胺 0.3μg/L,对硝基苯胺 1.3μg/L,间硝基苯胺 0.4μg/L,邻硝基苯胺 0.9μg/L,2,4-二硝基苯胺 0.6μg/L			
77	水	丙烯腈	气相色谱法		0.6	HJ/T 73—2001	2001-09-29	2002-01-01
78	水	丙烯腈和丙烯醛	吹脱捕集气相色谱法[①]		丙烯腈 0.5μg/L,丙烯醛 0.7μg/L			
79	水	邻苯二甲酸二甲(甲基二丁、二辛)酯	液相色谱法		邻苯二甲酸二甲酯 0.1μg/L,邻苯二甲酸二乙酯 0.1 μg/L,邻苯二甲酸二辛酯 0.2 μg/L	HJ/T 72—2001	2001-09-29	2002-01-01
80	水	甲醛	变色酸光度法[①]	测定上限 3.33	0.1			
			乙酰丙酮分光光度法	测定上限 3.2	0.05	GB 13197—91	1991-08-31	1992-06-01
81	水	苯酚类	气相色谱法		0.03	GB 8972—88	1988-03-26	1988-08-01
82	水	硝基苯、硝基甲苯、硝基氯苯、二硝基甲苯	气相色谱法		一硝基苯类 0.2μg/L,二硝基苯类 0.3 μg/L	GB 13194—91	1991-08-31	1992-06-01
83	废水	总硝基化合物	分光光度法			GB 4918—85	1985-01-18	1985-08-01
			气相色谱法		硝基苯 0.005,邻位硝基甲苯 0.006,对位硝基甲苯 0.012,2,6-二硝基甲苯 0.015,2,4-二硝基甲苯 0.050,2,4,6-三硝基甲苯 0.020	GB 4919—85	1985-01-18	1985-08-01
84	水	硝基苯类	还原—偶氮光度法[①](一硝基和二硝基化合物)		0.2			
			氯代十六烷基吡啶光度法[①](三硝基化合物)	0.1～70				
85	水	烷基汞	气相色谱法		甲基汞 10ng/L,乙基汞 20ng/L	GB 14204—93	1993-02-23	1993-12-01
86	环境	甲基汞	气相色谱法		0.01ng/L	GB/T 17132—1997	1997-12-08	1998-05-01
87	水	有机磷农药	气相色谱法(乐果、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、敌敌畏、敌百虫)		敌敌畏 6.0×10^{-5},敌百虫 5.1×10^{-5},乐果 5.7×10^{-4},甲基对硫磷 4.2×10^{-4},马拉硫磷 6.4×10^{-4},对硫磷 5.4×10^{-4}	GB 13192—91	1991-08-31	1992-06-01

序号	类别	监测项目	分析方法	测定范围/（mg/L）	最低检出浓度（量，检测限）/（mg/L）	标准编号	发布日期	实施日期
88	水和土壤	有机磷农药	气相色谱法（速灭磷、甲拌磷、二嗪磷、异稻瘟净、甲基对硫磷、杀螟硫磷、溴硫磷、水胺硫磷、稻丰散、杀扑磷）		速灭磷 3.4pg，甲拌磷 3.9pg，二嗪磷 5.7pg，异稻瘟净 10pg，甲基对硫磷 7.6pg，杀螟硫磷 9.5pg，溴硫磷 11.4pg，水胺硫磷 22.9pg，稻丰散 17.6pg，杀扑磷 16.9pg	GB/T 14552—93	1993-08-06	1994-01-15
89	水	有机氯农药	气相色谱法		r-六六六 4 ng/L，滴滴涕 200 ng/L	GB 7492—87	1987-03-14	1987-08-01
90	水	苯并[a]芘	乙酰化滤纸层析荧光分光光度法		0.004 μg/L	GB 11895—89	1989-12-25	1990-07-01
			高效液相色谱法		0.001 μg/L	GB 13198—91	1991-08-31	1992-06-01
91	水	多环芳烃	高效液相色谱法（荧蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、苯并[ghi]苝、茚并(1,2,4-cd)芘）		ng/L 级	GB 13198—91	1991-08-31	1992-06-01
92	水	多氯联苯	GC-MS①		0.57～1.4 ng/L			
			薄层色谱法			GB 13015—91（附录）		
			气相色谱法（ECD）		0.15～0.45ug	GB 13015—91（附录）		
93	水	多氯代二苯并二噁英和多氯代二苯并呋喃	同位素稀释高分辨毛细管气相色谱/高分辨质谱法		TCDD、TCDF，10pg/L；PeCDD、PeCDF、HxCDD、HxCDF、HpCDD、HpCDF，50 pg/L；OCDD、OCDF，100 pg/L	HJ/T 77—2001	2001-10-19	2002-01-01
94	水	三氯乙醛	气相色谱法①		3×10^{-5}μg			
			吡唑啉酮分光光度法	检测上限 2	0.08	HJ/T 50—1999	1999-08-18	2000-01-01
95	水	可吸附有机卤素（AOX）	离子色谱法	有机氯 0.015～0.6，有机氟 0.005～0.3，有机溴 0.009～1.2		HJ/T 83—2001	2001-12-19	2002-04-01
			微库仑法	0.01～0.4		GB/T 15959—1995	1995-12-21	1996-08-01
96	水	丙烯酰胺	气相色谱法②		0.15 μg/L			
97	水	一甲基肼	对二甲氨基苯甲醛分光光度法	0.02～0.80		GB/T 14375—93	1993-05-22	1993-12-01
98	水	肼	对二甲氨基苯甲醛分光光度法	0.002～1.00		GB/T 15507—1995	1995-03-15	1995-08-01
99	水	偏二甲基肼	氨基亚铁氰化钠分光光度法	0.01～1.0		GB/T 14376—93	1993-05-22	1993-12-01

序号	类别	监测项目	分 析 方 法	测定范围/（mg/L）	最低检出浓度（量，检测限）/（mg/L）	标准编号	发布日期	实施日期
100	水	三乙胺	溴酚蓝分光光度法	0.5～3.5		GB 14377—94	1993-12-01	1993-12-01
101	水	二乙烯三胺	水杨醛分光光度法	0.4～3.2		GB/T 14378—93	1993-05-22	1993-12-01
102	水	黑索今	分光光度法	0.1～10.0	0.05	GB/T 13900—92	1992-12-02	1993-09-01
103	水	二硝基甲苯	示波极谱法	0.10～5.00	0.05	GB/T 13901—92	1992-12-02	1993-09-01
104	水	硝化甘油	示波极谱法	0.10～10.0	0.02	GB/T 13902—92	1992-12-02	1993-09-01
105	水	梯恩梯	分光光度法	0.2～4.0	0.05	GB/T 13903—92	1992-12-02	1993-09-01
			亚硫酸钠分光光度法	0.2～10	0.1	GB/T 13905—92	1992-12-02	1993-09-01
106	水	梯恩梯、黑索今、地恩梯	气相色谱法	梯恩梯 0.02～0.40，黑索今 0.20～4.00，地恩梯 0.01～0.15	梯恩梯 0.02、黑索今 0.10、地恩梯 0.01	GB/T 13904—92	1992-12-02	1993-09-01
107	污水	五氯酚	藏红 T 分光光度法		0.01	GB 9803—88	1988-08-15	1988-12-01
	地表水		气相色谱法		0.04μg/L	GB 8972—88	1988-03-26	1988-08-01
108	水	阿特拉津	气相色谱法（NPD）①		0.05μg/L			
			液相色谱法①		0.02μg/L			
109	水	阴离子表面活性剂（阴离子洗涤剂）	亚甲蓝分光光度法	测定上限 2.0	0.05	GB 7494—87	1987-03-14	1987-08-01
	污水		电位滴定法	测定上限 24	5	GB 13199—91	1991-08-31	1992-06-01
110	水	吡啶	气相色谱法	0.49～4.9	0.031	GB/T 14672—93	1993-09-18	1994-05-01
111	水	微囊藻毒素-LR	高效液相色谱法②		0.01μg/L			
112	水	微型生物	PFU 法			GB/T 12990—91	1991-09-08	1992-04-01
113	水	粪大肠菌群	发酵法①					
			滤膜法①					
114	水	细菌总数	培养法①					
115	水	急性毒性	发光细菌法			GB/T 15441—1995	1995-03-25	1995-08-01
116	水	物质对淡水鱼（斑马鱼）	急性毒性			GB/T 13267—91	1991-09-14	1992-08-01
117	水	物质对蚤类（大型蚤）	急性毒性			GB/T 13266—91	1991-09-14	1992-08-01
118	水	叶绿素 a	分光光度法①					
119	污水	流量	超声波明渠污水流量计			HJ/T 15—1996	1996-07-22	1996-07-22

注：①《水和废水监测分析方法》（第四版），2002 年；②《生活饮用水卫生规范》，卫生部，2001 年。

2.2 水中挥发性有机污染物

挥发性有机物测定方法的检出限 [吹脱捕集-气相色谱法（PT-GC），吹脱捕集-气相色谱质谱法（PT-GC-MS）]，方法来源《水和废水监测分析方法（第四版）》。

序号	项　目	PT-GC	PT-GC-MS	序号	项　目	PT-GC	PT-GC-MS
1	1-氯丁烷	0.004	—	41	六氯丁二烯	0.01	0.08
2	碘甲烷	0.07	—	42	苯	0.01	0.01
3	二氯甲烷	0.02	0.07	43	甲苯	0.002	0.02
4	三氯甲烷	0.05	0.03	44	乙苯	0.009	0.01
5	四氯化碳	0.05	0.03	45	邻-二甲苯	0.006	0.01
6	二溴甲烷	0.02	0.21	46	间-二甲苯	0.001	0.02（合）
7	溴氯甲烷	0.08	0.21	47	对-二甲苯	0.004	—
8	溴二氯甲烷	0.03	0.06	48	苯乙烯	0.004	0.02
9	二溴氯甲烷	0.03	0.14	49	1,2,4-三甲苯	0.001	0.01
10	三溴甲烷	0.006	0.34	50	1,3,5-三甲苯	0.003	0.01
11	1,1-二氯乙烷	0.03	0.04	51	4-异丙基甲苯	0.002	0.01
12	1,2-二氯乙烷	0.04	0.13	52	正丙苯	0.002	0.04
13	1,2-二溴乙烷	0.007	0.17	53	异丙苯	0.2	0.01
14	1,1,1-三氯乙烷	0.01	0.04	54	正丁苯	0.07	0.01
15	1,1,2-三氯乙烷	0.1	0.16	55	仲丁苯	0.001	0.03
16	1,1,2,2-四氯乙烷	0.03	0.09	56	叔丁苯	0.006	0.02
17	1,1,1,2-四氯乙烷	0.05	—	57	氟苯	—	0.05
18	五氯乙烷	0.002	—	58	氯苯	0.002	0.02
19	六氯乙烷	0.01	—	59	溴苯	0.04	0.07
20	1,2-二氯丙烷	0.08	0.07	60	1,2-二氯苯	0.04	0.04
21	1,3-二氯丙烷	0.02	—	61	1,3-二氯苯	0.02	0.03
22	2,2-二氯丙烷	0.01	0.04	62	1,4-二氯苯	0.02	0.03
23	1,2,3-三氯丙烷	0.03	0.17	63	1,2,3-三氯苯	0.001	0.13
24	1,2-二溴-1-氯丙烷	0.2	1.39	64	1,2,4-三氯苯	0.002	0.08
25	2-硝基丙烷	0.2	—	65	2-氯甲苯	0.003	0.02
26	丙酮	0.2	—	66	4-氯甲苯	1	0.01
27	1,1-二氯丙酮	1	—	67	硝基苯	0.01	—
28	2-丁酮	0.08	—	68	乙腈	0.002	—
29	己酮	0.06	—	69	氯乙腈	0.03	—
30	4-甲基-2-戊酮	0.07	—	70	丙腈	0.2	—
31	氯丙烯	0.005	—	71	甲基丙烯腈	0.1	—
32	1,1-二氯乙烯	0.006	0.17	72	丙烯酸甲酯	0.05	—
33	顺-1,2-二氯乙烯	0.005	0.04	73	乙醚	0.002	—
34	反-1,2-二氯乙烯	0.009	0.05	74	甲基叔丁基醚	0.02	—
35	四氯乙烯	0.007	0.05	75	甲基丙烯酸甲酯	0.02	—
36	三氯乙烯	0.004	0.05	76	甲基丙烯酸乙酯	0.002	—
37	1,1-二氯丙烯	0.09	0.03	77	二硫化碳	0.002	—
38	反-1,2-二氯-2-丁烯	0.01	—	78	萘	0.002	0.15
39	顺-1,3-二氯丙烯	0.009	0.05	79	四氢呋喃	0.002	—
40	反-1,3-二氯丙烯	0.003	0.09				

2.3 水中半挥发性有机污染物

半挥发性有机污染物的测定方法检出限，方法来源《水和废水监测分析方法（第四版）》。

2.3.1 碱性和中性有机污染物

序号	项　目	检测限/（μg/L）	序号	项　目	检测限/（μg/L）
1	萘	1.6	34	马拉硫磷	50
2	苊	2.5	35	甲基对硫磷	40
3	二氢苊	2.5	36	敌敌畏	10
4	芴	2.5	37	乐果	20
5	菲	5.4	38	三硫磷	10
6	蒽	2.5	39	毒虫威	20
7	荧蒽	2.2	40	苯硫磷	10
8	芘	1.9	41	二(2-氯乙基)醚	5.7
9	苯并[a]蒽	7.8	42	二(2-氯乙氧基)甲烷	5.3
10	䓛	2.5	43	二(1-氯异丙基)醚	5.7
11	苯并[b]荧蒽	4.8	44	4-溴苯基苯基醚	1.9
12	苯并[k]荧蒽	2.5	45	2-氯苯基苯基醚	4.2
13	苯并[a]芘	2.5	46	4-氯苯基苯基醚	4.2
14	苯并[ghi]苝	2.5	47	1,3-二氯苯	1.9
15	茚并[1,2,3-cd]芘	2.5	48	1,2-二氯苯	1.9
16	二苯并[a,h]蒽	2.5	49	1,4-二氯苯	4.4
17	邻苯二甲酸二乙酯	1.6	50	1,2,4-三氯苯	1.9
18	邻苯二甲酸二乙酯	1.9	51	六氯苯	1.9
19	邻苯二甲酸二丁酯	2.5	52	六氯丁二烯	0.9
20	邻苯二甲酸丁基苯基酯	2.5	53	六氯乙烷	1.6
21	邻苯二甲酸二(2-乙基已基)酯	2.5	54	2-氯代萘	1.9
22	邻苯二甲酸二正辛酯	2.5	55	硝基苯	1.9
23	γ-BHC	4.2	56	2,6-二硝基甲苯	1.9
24	δ-BHC	3.1	57	2,4-二硝基甲苯	5.7
25	p,p’-DDD	5.6	58	异佛尔酮	2.2
26	p,p’-DDE	2.8	59	2-硝基苯胺	50
27	p,p’-DDT	4.7	60	3-硝基苯胺	50
28	艾氏剂	1.9	61	4-氯苯胺	20
29	狄氏剂	2.5	62	3,3’-二氯联苯胺	16
30	甲氧滴滴涕	10	63	N-亚硝基二正丙胺	10
31	硫丹硫酸酯	5.6	64	N-亚硝基二苯胺	10
32	七氯	1.9	65	PCB-1221	30
33	环氧七氯	2.2	66	PCB-1248	30

2.3.2 酸性有机污染物

序号	项　目	检测限/（μg/L）	序号	项　目	检测限/（μg/L）
1	苯酚	1.5	8	五氯酚	3.6
2	2,4-二甲基苯酚	2.7	9	4-氯-3-甲基苯酚	3
3	2-氯苯酚	3.3	10	2-硝基苯酚	3.6
4	2,4-二氯苯酚	2.7	11	4-硝基苯酚	2.4
5	2,4,6-三氯苯酚	2.7	12	2,4-二硝基苯酚	42
6	2,4,5-三氯苯酚	10	13	2,6-二硝基苯酚	50
7	2,3,4,6-四氯苯酚	10	14	2-甲基-4,6-二硝基苯酚	24

2.4 水质自动监测方法

自动监测仪器的一般测定范围：

序号	项目	监测方法	测定范围/（mg/L）	标准编号
1	水温	热电偶、热电阻	0～40℃	—
2	pH	玻璃电极法	pH 2～12（无量纲）	HJ/T 96—2003
3	溶解氧	隔膜型极谱法	0～10/20	HJ/T 99—2003
		隔膜型伽伐尼电池法	0～10/20	
4	电导率	电极法	0～500mS/m	HJ/T 97—2003
5	浊度	透过散射法	—	HJ/T 98—2003
		表面散射法	—	
6	高锰酸盐指数	高锰酸钾法	0～20	HJ/T 100—2003
7	氨氮	电极法	0.05～100	HJ/T 101—2003
		光度法	0.05～50	
8	总氮	碱性过硫酸钾氧化紫外分光光度法	0～100	HJ/T 102—2003
9	总磷	钼酸铵分光光度法	0～50	HJ/T 103—2003
10	总有机碳	过硫酸钾氧化法	0～50	HJ/T 104—2003
		燃烧氧化法	0～50	

3 其他

生物、固体、土壤、固废（浸出毒性）、化学品、放射性与电磁辐射样品的测定方法及测定范围、检出（探测）限等。

序号	类别	项目	方法名称	测定范围	检测限	标准编号	发布日期	实施日期
1	空气	氡				GB/T 14582—93	1993-08-30	1994-04-01
2		碘-131	γ谱仪		3.7×10^{-3}Bq·m^{-3}	GB/T 14584—93	1993-08-30	1994-04-01
3		微量铀	激光荧光法	7.5×10^{-11}～3.0×10^{-8}g/m^3		GB 12377—90	1990-06-09	1990-12-01
			TBP 萃取荧光法	6.7×10^{-10}～1.3×10^{-6}g/m^3		GB 12378—90	1990-06-09	1990-12-01
4	水	钚			1×10^{-5}Bq/L	GB 11225—89	1989-03-16	1990-01-01
5		氚			探测下限 0.5Bq/L	GB 12375—90	1990-06-09	1990-12-01
6		碘-131				GB/T 13272—91	1991-10-31	1992-01-08
7		钾-40	原子吸收分光光度法	6.2×10^{-3}～3.1×10^{-1}Bq/L		GB 11338—89	1989-03-16	1990-01-01
			火焰光度法	2.2×10^{-3}～62Bq/L		GB 11338—89	1989-03-16	1990-01-01
			离子选择电极法	2.5×10^{-3}～120Bq/L		GB 11338—89	1989-03-16	1990-01-01
8		镭-266		2.0×10^{-3}～3.0×10^{3}Bq/L 镭-226		GB 11214—89	1989-03-16	1990-01-01
9		镭的α放射性核素			8×10^{-3}Bq/L	GB 11218—89	1989-03-16	1990-01-01
10		钋-210			1×10^{-3}Bq/L	GB 12376—90	1990-06-09	1990-12-01
11		铯-137		0.01～10Bq/L		GB 6767—86	1986-09-04	1987-03-01
12		锶-90	发烟硝酸沉淀法	0.1～10Bq/L		GB 6764—86	1986-09-04	1987-03-01
			离子交换法	0.01～10Bq/L		GB 6765—86	1986-09-04	1987-03-01
			二-(2-乙基己基）磷酸萃取色层法	0.01～10Bq/L		GB 6766—86	1986-09-04	1987-03-01
13		钍		0.01～0.5 μg/L		GB 11224—89	1989-03-16	1990-01-01
14		微量铀	固体荧光法	0.05～100 μg/L		GB 6768—86	1986-09-04	1987-03-01
15			液体激光荧光法	0.02～20 μg/L		GB 6768—86	1986-09-04	1987-03-01
16			分光光度法	2～100 μg/L		GB 6768—86	1986-09-04	1987-03-01
17	土壤	钚	萃取色层法		1.5×10^{-5}Bq/g	GB 11219.1—89	1989-03-16	1990-01-01
			离子交换法		1.5×10^{-5}Bq/g	GB 11219.2—89	1989-03-16	1990-01-01
18		铀	Cl-5209 萃淋树脂分离 2-（5-溴-2-吡啶偶氮）-5-二乙氨基苯酚分光光度法	0.5～15 μg/g		GB 11220.1—89	1989-03-16	1990-01-01
19		铀	三烷基氧膦萃取-固体荧光法	0.05～100 μg/g		GB 11220.2—89	1989-03-16	1990-01-01

序号	类别	项目	方法名称	测定范围	检测限	标准编号	发布日期	实施日期
20	固体废物	腐蚀性	玻璃电极法	pH 0～14		GB/T 15555.12—1995	1995-03-28	1996-01-01
21		氟化物	离子选择电极法	测定上限 1 900 mg/L	0.05 mg/L	GB/T 15555.11—1995	1995-03-28	1996-01-01
22		镉、铜、铅、锌	原子吸收分光光度法	Cu 0.08～4.0mg/L，Zn 0.05～1.0mg/L，Pb 0.30～10 mg/L，Cd 0.03～1.0 mg/L		GB/T 15555.2—1995	1995-03-28	1996-01-01
23		镍	丁二酮肟分光光度法	测定上限 4mg/L	0.1 mg/L	GB/T 15555.10—1995	1995-03-28	1996-01-01
24			直接吸入火焰原子吸收分光光度法	0.08～5.0 mg/L		GB/T 15555.9—1995	1995-03-28	1996-01-01
25		砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	测定上限 0.5 mg/L	0.007 mg/L	GB/T 15555.3—1995	1995-03-28	1996-01-01
26		总铬	二苯碳酰二肼分光光度法	测定上限 1.0 mg/L	0.004 mg/L	GB/T 15555.5—1995	1995-03-28	1996-01-01
27			硫酸亚铁铵滴定法		1 mg/ml	GB/T 15555.8—1995	1995-03-28	1996-01-01
28			直接吸入火焰原子吸收分光光度法	0.08～3.0 mg/L		GB/T 15555.6—1995	1995-03-28	1996-01-01
29		六价铬	硫酸亚铁铵滴定法		1 mg/L	GB/T 15555.7—1995	1995-03-28	1996-01-01
30			二苯碳酰二肼分光光度法	测定上限 1.0 mg/L	0.004 mg/L	GB/T 15555.4—1995	1995-03-28	1996-01-01
31		总汞	冷原子吸收分光光度法	0.2～50 μg/L	0.05 μg/L	GB/T 15555.1—1995	1995-03-28	1996-01-01
32	粮食和果蔬	有机磷农药	气相色谱法		0.000 2～0.002 9 mg/kg	GB/T 14553—93	1993-08-06	1994-01-15
33	牛奶	碘-131			β 探测下限 0.007Bq/L，γ 探测下限 0.01Bq/L	GB/T 14674—93	1993-10-27	1994-05-01
34	生物	尿中 1-羟基芘	高效液相色谱法			GB/T 16156—1996	1996-03-06	1996-10-01
35	生物样品灰	铯-137		0.1～10Bq		GB 11221—89	1989-03-16	1990-01-01
36		锶-90	二-（2-乙基己基）磷酸酯萃取色层法	0.1～10Bq		GB 11222.1—89	1989-03-16	1990-01-01
			离子交换法	0.1～10Bq		GB 11222.2—89	1989-03-16	1990-01-01
37		铀	固体荧光法	5.0×10^{-9}～5.0×10^{-5}g/g 灰		GB 11223.1—89	1989-03-16	1990-01-01
			激光液体荧光法	2.5×10^{-8}～2.5×10^{-5}g/g 灰		GB 11223.2—89	1989-03-16	1990-01-01

序号	类别	项目	方法名称	测定范围	检测限	标准编号	发布日期	实施日期
38	生物质量	六六六和滴滴涕	气相色谱法		0.000 04～0.004 87 mg/kg	GB/T 14551—93	1993-08-06	1994-01-05
39	植物、动物甲状腺和植物	碘-131			β探测下限植物0.17Bq/kg、动物甲状腺6Bq/kg，γ探测下限植物0.01Bq/kg、动物甲状腺8Bq/kg	GB/T 13273—91	1991-10-31	1992-01-08
40	固体	多氯代二苯并二噁英和多氯代二苯并呋喃	同位素稀释高分辨毛细管气相色谱/高分辨质谱法		TCDD、TCDF，1ng/kg；PeCDD、PeCDF、HxCDD、HxCDF、HpCDD、HpCDF，5ng/kg；OCDD、OCDF，10ng/kg	HJ/T 77—2001	2001-10-19	2002-01-01

附录 2　亚洲地区环境监测实验室精度调查

随着工业化的快速发展，随之带来的环境污染问题，在亚洲及世界各国日益突出。为了给制定环保法规及政策提供准确可靠的环境监测数据，日本环境厅于 1998 年和 1999 年提出了编写“亚洲环境监测实验室精度管理手册”的课题。在此之前，首先进行“实验室精度调查”。由中日友好环境保护中心与日本专家合作，共同完成上述任务。其目的在于：了解亚洲各国环境监测实验室监测分析数据的精度现状，以便从中找寻规律和总结经验，最后制定出《亚洲地区环境监测实验室精度管理手册》，以供亚洲地区环境监测实验室进行质量控制使用。

“精度管理”是环境监测质量保证的核心之一。制定出“亚洲地区环境监测实验室精度管理手册”，就能有效地控制亚洲地区环境监测数据的质量，使亚洲地区环境监测数据如实反映环境质量状况，预测污染发展的趋势，为亚洲地区环保法规和政策的制定提供可靠的科学依据。

为了组织好这次实验室精度调查工作，在中国的环境监测系统选择了几家比较好的实验室进行精度调查，该部分是这两次调查的结果。从实验结果看，有些实验技术在国内刚刚开展，虽然技术比较先进，但测试结果不太理想，可能是由于当时还不能完全掌握这些技术造成的。

1 无机污染物的实验室精度调查

1.1 调查项目及样品情况

样品浓度的考核范围基于我国《地面水环境质量标准》（GB 3838—88）[现为《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）]和《污水综合排放标准》（GB 8978—1996）进行选择。本次精度调查的项目和样品情况如表 1 所示。

表 1　调查项目及样品情况

项目	编号	适用范围	体积/ml	容器	基体	标准值/（mg/L）	发放数	备注
Pb	A	地面水	20	安瓿瓶	1% HNO_3	0.050 3±0.002 1	33	
	B	污　水	20	安瓿瓶	1% HNO_3	1.00±0.005	33	
Cd	A	地面水	20	安瓿瓶	1% HNO_3	0.004 8±0.000 24	33	
	B	污　水	20	安瓿瓶	1% HNO_3	0.100±0.002 5	33	
Cr^{6+}	A	地面水	20	安瓿瓶	纯水	0.050±0.004	33	
	B	污　水	20	安瓿瓶	纯水	0.201±0.005	33	

项目	编号	适用范围	体积/ml	容器	基体	标准值/（mg/L）	发放数	备注
As	A	地面水	20	安瓿瓶	纯水	0.041 8±0.002 5	33	
	B	污　水	20	安瓿瓶	纯水	0.418±0.025	33	
Hg	A	地面水	20	安瓿瓶	3% HNO_3	0.000 09±0.000 009	33	*
	B	污　水	20	安瓿瓶	3% HNO_3	0.019 8±0.001 7	33	*
COD_{Cr}	A	地面水	20	安瓿瓶	纯水	11.0±0.5	33	
	B	污　水	20	安瓿瓶	纯水	202±8	33	
TP	A	地面水	20	安瓿瓶	纯水	0.093±0.004	33	*
	B	污　水	20	安瓿瓶	纯水	0.232 5±0.010	33	*
TN	A	地面水	20	安瓿瓶	纯水	1.50±0.08	33	*
	B	污　水	20	安瓿瓶	纯水	2.50±0.17	33	*

1.2 分析方法

在水质监测分析中，为了取得准确度好、精密度高的数据，方法选择是十分重要的。如果分析方法灵敏度太高，测定废水试样时要进行高倍稀释，这可能要引入稀释误差；如果选择的分析方法灵敏度太低，又不能适用于地表水的监测，而在浓缩的过程中干扰物质也会被浓缩又可能会沾污，导致空白偏高或造成测定成分的损失；同时在选择方法时还应考虑试样基体的影响，这在废水试样测定中尤为重要。

调查规定使用的测定方法列于表 2。

表 2　各项目所选定的分析方法

分析方法	Pb	Cd	Cr^{6+}	As	Hg	COD_{Cr}	TP	TN
分光光度法			○	○		○	○	○
火焰原子吸收法	○	○						
石墨炉原子吸收法	○	○		○				
冷原子吸收法					○			
冷原子荧光法				○	○			
极谱法	○	○						
化学滴定法						○		
专用仪器法						○		

注：○为所规定使用的方法。

调查项目规定采用的分析方法以及限值标准列于表 3。

表 3　中国的标准限值和推荐的测定方法

项目	限值/（mg/L）		测定方法
	地面水 GB 3838—88	污水 GB 8978—1996	
总砷	0.05～0.1	＜0.5	GB 7485—87 二乙基二硫代氨基甲酸银光度法；新银盐法；原子荧光法
总汞	0.000 05～0.001	＜0.05	GB 7468—84 冷原子吸收法；原子荧光法
总镉	0.001～0.01	＜0.1	GB 7475—87 火焰原子吸收法；螯合萃取火焰原子吸收法；石墨炉原子吸收法；示波极谱法
总铅	0.01～0.1	＜1.0	同上
六价铬	0.01～0.1	＜0.5	GB 7467—87 二苯碳酰二肼光度法
总磷	0.02～0.2	0.5～1.0*	GB 11893—89 钼酸铵光度法；钼锑抗分光光度法
硝酸盐氮	＜10～25	—	TN　GB 11894—89 过硫酸钾消解紫外分光光度法
亚硝酸盐氮	0.06～1.0	—	
非离子氨	0.02～0.2	10～50**	
COD_{Cr}	＜15～25	60～1 000	GB 11898—89 硫酸亚铁铵滴定法；库仑滴定法；分光光度法；专用仪器法

注：*磷酸盐（以 P 计），元素磷 0.1 ~ 0.3 mg/L，有机磷农药 不得检出 ~ 0.5mg/L。**氨氮限值。

1.3 数据统计检验

本次数据统计检验分为样本均值检验（各实验室测定均值）、样本方差检验和不同分析方法精密度和测定值（各实验室测定均值）的检验等。其检验方法和统计公式详细叙述如下。

1．样本均值检验

（1）检验方法：Grubbs 检验法。

（2）检验步骤：

①将每个实验室测试值（6 次测定均值），按大小次序排列。

②计算测试值的均值 $\bar{x}$（或总均值 $\bar{\bar{x}}$）、各实验室测试均值的标准偏差 $S_{\bar{x}}$，即：

$$\bar{x} = \sum x_i / n$$

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} \bar{x}_i^2 - \frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{n} \bar{x}_i\right)^2}{n-1}}$$

式中：i——各实验室标号；

n——实验室数。

各项目 $\bar{x}$ 值及 $S_{\bar{x}}$ 值见表 4、表 5。

③计算统计量 G_n（首先计算最小值或最大值）：

$$G_n = (x_i - \bar{x}) / S$$

式中：x_i——各实验室测试均值；

$\bar{x}$——总均值。

④确定检出水平α（一般取 0.05），查 Grubbs 检验临界值表中与α、n 对应的临界值。

⑤判断所检验值是否为异常值：

当 $G_n > G_{1-\alpha(n)}$ 时，判断为异常值，否则不是异常值。

当检验完一个值后，再检验下一个值，直至没有离群值为止。

例如：Cd（A）样本的检验：

a. 将样本测定均值按大小次序排列后，其最小值为 0.003 99（7 号实验室），最大值为 0.005 00（32 号实验室），样本数为 n=32。

b. 计算样本的均值为：0.004 60；标准偏差为：0.000 2。

c. 计算统计量：

计算最小值的统计量：

$$G_7=(0.003\ 99-0.004\ 60)/0.000\ 2=-3.05$$

计算最大值的统计量：

$$G_{32}=(0.005\ 00-0.004\ 60)/0.000\ 2=2.00$$

d. 按 n=32，α=0.05 查 Grubbs 检验临界值表，$G_{1-0.05(32)}$ 为 2.77。

e. 判断：

$G_7 > G_{1-0.05(32)}$，因此判 0.003 99 为异常值。

$G_{32} < G_{1-0.05(32)}$，因此判 0.005 00 不是异常值。

再检验下一个较小值 0.004 10（27 号实验室），

$$G_{27}=(0.004\ 10-0.004\ 60)/0.000\ 2=-2.50$$

$G_{27} < G_{1-0.05(32)}$，不是异常值。该样本均值检验到此终止。

按上述方法检验所有样本的均值，仅 Pb（A）、Pb（B）和 Cd（A）样本出现有离群值，详见表 4、表 5。

在完成各样本的均值检验后，还可按公式计算出实验室间的标准偏差及变异系数。结果见表 4、表 5。

2. 样本方差检验

（1）检验方法：Cochran 最大方差检验法。

（2）检验步骤：

①将样本方差值（S_i）按大小次序排列后，检验其最大值。

②计算统计量 C：

$$C=S_i^2/\Sigma S_i^2$$

③确定检出水平α，从 Cochran 最大方差检验表中查出对应于 L（实验室数）、n（测定次数）、α（检出水平，一般取 0.05）的 $C_{\alpha(n)}$ 临界值。

表 4　A 样各分析项目的平均值及精密度　　单位：mg/L

项目	剔除前后	实验室数	平均值	实验室内精密度		实验室间精密度	
				S_r	RSD（%）	S_L	RSD（%）
Pb	前	33	0.050 4	0.004	9	0.004	7.9
	后	32	0.049 9	0.002	4.0	0.002	4.0
Cd	前	32	0.004 6	0.000 1	2.1	0.000 2	4.1
	后	31	0.004 8	0.000 1	2.1	0.000 2	4.1
Cr^{6+}	前	33	0.049	0.001	2.0	0.002	4.0
	后	33	0.049	0.001	2.0	0.002	4.0
As	前	32	0.041	0.001	2.5	0.002	5.0
	后	32	0.041	0.001	2.5	0.002	5.0
Hg（μg/L）	前	27	0.093	0.008	8.2	0.016	16.5
	后	27	0.093	0.008	8.2	0.016	16.5
COD_{Cr}	前	33	10.97	0.36	3.3	0.8	7.2
	后	33	10.97	0.36	3.3	0.8	7.2
TP	前	32	0.097	0.002	2.1	0.003	3.1
	后	32	0.097	0.002	2.1	0.003	3.1
TN	前	31	1.53	0.042	2.6	0.055	3.6
	后	31	1.53	0.042	2.6	0.055	3.6

表 5　B 样各分析项目的平均值及精密度　　单位：mg/L

项目	剔除前后	实验室数	平均值	实验室内精密度		实验室间精密度	
				S_r	RSD（%）	S_L	RSD（%）
Pb	前	33	1.00	0.029	2.9	0.032	3.0
	后	32	1.00	0.016	1.6	0.023	2.3
Cd	前	32	0.099	0.002	2.0	0.003	3.0
	后	32	0.099	0.002	2.0	0.003	3.0
Cr^{6+}	前	33	0.199	0.002	1.0	0.004	2.0
	后	33	0.199	0.002	1.0	0.004	2.0
As	前	32	0.410	0.014	3.4	0.014	3.4
	后	32	0.410	0.014	3.4	0.014	3.4
Hg（μg/L）	前	27	19.7	0.3	1.5	0.6	3.0
	后	27	19.7	0.3	1.5	0.6	3.0
COD_{Cr}	前	33	202	1.7	0.8	3.7	1.8
	后	33	202	1.7	0.8	3.7	1.8
TP	前	32	0.241	0.003	1.2	0.007	2.9
	后	32	0.241	0.003	1.2	0.007	2.9
TN	前	29	2.49	0.7	2.0	0.039	3.6
	后	29	2.49	0.7	2.0	0.039	1.6

④若 $C>C_{\alpha(n)}$，则 S_i 为异常值，否则不是异常值。

例如：检验样本 Pb（B）中的最大方差，是否为异常值：

将各实验室的 S_i 按大小顺序排列，S_{30} 的方差为最大，然后求其 S_{30}^2 和 ΣS_i^2 值：

计算统计量 $C_{30}=S^2_{30}/\Sigma S_i^2$=0.044 1/0.076 41=0.577。

查 Cochran 最大方差检验表中对应于 L（实验室数）=30，n（测定次数）=6，α（检出水平，一般取 0.05）为 0.05 的 $C_{\alpha(n)}$ 临界值是 0.117。

判断 S_{30} 是否为异常值：

因为 $C_{30} > C_{0.05\,(6)}$，所以判断 S_{30} 为异常值。

然后接着检验第二个较大值 S_{28}，其统计量 C_{28}=0.167 大于 $C_{0.05\,(6)}$ 因此判定 S_{28} 为异常值。接下去检验第三个最大值，经检验它不是异常值，则停止检验。

为提高工作效率，可采用计算机进行检验。我们采用计算机检验的结果，详见表 6、表 7。

表 6　A 样精密度检验结果　　单位：mg/L

单位编号	Pb			Cd		
	S_i	S_i^2	C	S_i	S_i^2	C
1	0.000 75	6E-07	0.003	4E-05	2E-09	0.000 1
2	0.000 69	5E-07	0.003	5E-05	3E-09	0.001
3	0.001 4	2E-06	0.012	1E-04	1E-08	0.006
4	0.000 5	3E-07	0.002	1E-04	1E-08	0.005
5	0.002 6	7E-06	0.041	2E-04	4E-08	0.018
6	0.000 09	8E-09	0.000	1E-04	1E-08	0.005
7	0.000 86	7E-07	0.004	7E-05	5E-09	0.002
8	0.001 45	2E-06	0.013	9E-05	8E-09	0.004
9	0.005 2	3E-05	0.163*	8E-05	6E-09	0.003
10	0.000 7	5E-07	0.003	1E-04	1E-08	0.005
11	0.002 1	4E-06	0.027	2E-04	4E-08	0.020
12	0.001 5	2E-06	0.014	1E-04	2E-08	0.010
13	0.003 3	1E-05	0.066	2E-04	4E-08	0.020
14	0.000 8	6E-07	0.004	8E-05	6E-09	0.003
15	0.002 4	6E-06	0.035	2E-04	6E-08	0.029
16	0.003	9E-06	0.054	4E-04	1E-07	0.062
17	0.000 6	4E-07	0.002	6E-06	4E-11	0.000
18	0.001	1E-06	0.006	2E-04	4E-08	0.020
19	0.003 3	1E-05	0.066	3E-04	6E-08	0.032
20	0.000 1	1E-08	0.000	2E-04	3E-08	0.013
21	0.000 6	4E-07	0.002	7E-05	5E-09	0.002
22	0.006	4E-05	0.217*	3E-04	9E-08	0.046
23	0.001 6	3E-06	0.015	1E-03	1E-06	0.508*
24	0.001 3	2E-06	0.010	0E+00	0E+00	0.000
25	0.001	1E-06	0.006	3E-04	9E-08	0.046
26	0.001 2	1E-06	0.009	1E-04	1E-08	0.007
27	0.002 1	4E-06	0.027	1E-04	2E-08	0.010
28	0.002 9	8E-06	0.051	4E-04	2E-07	0.081
29	0.002	4E-06	0.024	2E-04	2E-08	0.011
30	0.003	9E-06	0.054	1E-04	1E-08	0.005
31	0.003	9E-06	0.054	—	—	—
32	0.001 2	1E-06	0.009	2E-04	4E-08	0.018
33	0.001 2	1E-06	0.009	1E-04	1E-08	0.005
	ΣS_i^2=0.000 2			ΣS_i^2=0.000 002		

注：表中 S_i——标准偏差；S_i^2——标准偏差的平方（修约后值）；C——统计量（修约后值）；Σ——总和。*为异常值。

单位编号	Cr^{6+}			As			Hg		
	S_i	S_i^2	C	S_i	S_i^2	C	S_i	S_i^2	C
1	5E-04	3E-07	0.004	6E-04	4E-07	0.006	0.005	3E-05	0.016
2	8E-04	6E-07	0.010	1E-03	1E-06	0.018	0.007	5E-05	0.032
3	5E-04	3E-07	0.004	1E-03	1E-06	0.018	0.002	4E-06	0.003
4	2E-03	4E-06	0.063	1E-03	1E-06	0.018	0.004	2E-05	0.011
5	0E+00	0E+00	0.000	5E-04	3E-07	0.004	0.015	2E-04	0.148*
6	8E-04	6E-07	0.010	1E-03	1E-06	0.018	0.01	1E-04	0.066
7	1E-03	1E-06	0.016	1E-03	1E-06	0.018	0.02	4E-04	0.263*
8	4E-04	2E-07	0.003	6E-04	4E-07	0.006	0.002	4E-06	0.003
9	5E-04	3E-07	0.004	4E-03	2E-05	0.286*	0.005	3E-05	0.016
10	4E-04	2E-07	0.003	1E-03	1E-06	0.018	0.004	2E-05	0.011
11	8E-04	6E-07	0.010	0E+00	0E+00	0.000	0.001	1E-06	0.001
12	8E-04	6E-07	0.010	2E-03	4E-06	0.071	—	0E+00	0.000
13	0E+00	0E+00	0.000	1E-03	1E-06	0.018	—	0E+00	0.000
14	3E-03	9E-06	0.141*	8E-04	6E-07	0.011	0.009	8E-05	0.053
15	1E-03	1E-06	0.016	5E-04	3E-07	0.004	0.005	3E-05	0.016
16	1E-03	1E-06	0.016	2E-03	4E-06	0.071	0.005	3E-05	0.016
17	1E-03	1E-06	0.016	8E-04	6E-07	0.011	0.002	4E-06	0.003
18	3E-03	9E-06	0.141*	6E-04	4E-07	0.006	0.01	1E-04	0.066
19	2E-04	4E-08	0.001	8E-04	6E-07	0.011	0.002	4E-06	0.003
20	1E-03	1E-06	0.016	1E-03	1E-06	0.018	0.008	6E-05	0.042
21	1E-03	1E-06	0.016	0E+00	0E+00	0.000	0.002	4E-06	0.003
22	4E-04	2E-07	0.003	2E-04	4E-08	0.001	0.002	4E-06	0.003
23	4E-03	2E-05	0.250*	2E-03	4E-06	0.071	—	0E+00	0.000
24	5E-04	3E-07	0.004	1E-03	1E-06	0.018	—	0E+00	0.000
25	9E-04	8E-07	0.013	1E-03	1E-06	0.018	—	0E+00	0.000
26	6E-04	4E-07	0.006	2E-03	4E-06	0.071	0.006	4E-05	0.024
27	5E-04	3E-07	0.004	2E-03	2E-06	0.040	0.004	2E-05	0.011
28	—	—	—	1E-03	1E-06	0.018	0.015	2E-04	0.148*
29	5E-04	3E-07	0.004	1E-03	1E-06	0.018	0.005	3E-05	0.016
30	3E-03	9E-06	0.141*	1E-03	1E-06	0.018	—	0E+00	0.000
31	4E-04	2E-07	0.003	5E-04	3E-07	0.004	—	0E+00	0.000
32	2E-03	4E-06	0.063	1E-03	1E-06	0.018	0.002	4E-06	0.003
33	1E-03	1E-06	0.016	2E-03	4E-06	0.071	0.006	4E-05	0.024
	ΣS_i^2=6E-05			ΣS_i^2=6E-05			ΣS_i^2=0.001 5		

单位编号	COD			TP			TN		
	S_i	S_i^2	C	S_i	S_i^2	C	S_i	S_i^2	C
1	0.78	0.608	0.086	0.002	3E-06	0.008	0.037	0.001 4	0.047
2	0.16	0.026	0.004	0.002	2E-06	0.005	0.025	0.000 6	0.020
3	0.39	0.152	0.021	0.002	4E-06	0.010	0.014	0.000 2	0.066
4	0.45	0.203	0.028	0.000 6	4E-07	0.001	0.019	0.000 4	0.013
5	0.09	0.008	0.001	0.002	5E-06	0.014	0.018	0.000 3	0.010
6	0.42	0.176	0.025	0.004	1E-05	0.034	0.017	0.000 3	0.010
7	0.30	0.090	0.013	0.004	2E-05	0.040	0.020	0.000 4	0.013
8	0.14	0.021	0.003	0.001	1E-06	0.003	0.009	0.000 08	0.003
9	0.18	0.032	0.005	0.001	2E-06	0.005	0.026	0.000 7	0.025
10	0.12	0.014	0.002	0.012	1E-04	0.250*	0.026	0.000 7	0.025
11	0.63	0.397	0.056	0.002	4E-06	0.010	0.04	0.002	0.066
12	0.34	0.116	0.016	0.002	4E-06	0.010	0.091	0.008	0.266*
13	0.16	0.026	0.004	0.000 9	8E-07	0.002	0.011	0.000 1	0.003
14	0.11	0.012	0.002	0.007	5E-05	0.125*	—	—	—
15	0.23	0.053	0.007	0.004	2E-05	0.050	0.034	0.001	0.033
16	0.42	0.176	0.025	0.002	3E-06	0.008	0.019	0.000 4	0.013
17	0.82	0.672	0.095	0.002	3E-06	0.008	0.037	0.001	0.033
18	0.06	0.004	0.001	0.002	4E-06	0.010	0.045	0.002	0.066
19	0.15	0.023	0.003	0.002	3E-06	0.008	0.008	0.000 07	0.002
20	0.04	0.002	0.000	0.000 8	6E-07	0.002	0.010	0.000 1	0.003
21	0.09	0.008	0.001	0.004	2E-05	0.040	0.008	0.000 07	0.002
22	0.96	0.918	0.129	0.003	9E-06	0.025	0.018	0.000 3	0.010
23	0.70	0.490	0.069	—	—	—	—	—	—
24	0.08	0.006	0.001	0.000 8	6E-07	0.002	0.006	0.000 04	0.001 3
25	0.25	0.063	0.009	0.002	4E-06	0.010	—	—	—
26	0.64	0.410	0.058	0.006	3E-05	0.075	0.054	0.003	0.100
27	0.18	0.032	0.005	0.002	3E-06	0.008	0.020	0.000 4	0.013
28	1.3	1.788	0.251*	0.000 8	7E-07	0.002	0.060	0.004	0.133
29	0.33	0.112	0.016	0.003	8E-06	0.020	—	—	—
30	0.36	0.130	0.018	0.004	2E-05	0.040	0.014	0.000 2	0.007
31	0.05	0.003	0.000	0.000 7	5E-07	0.001	0.004	0.000 02	7E-03
32	0.41	0.168	0.024	0.002	2E-06	0.005	0.018	0.000 3	0.010
33	0.41	0.168	0.024	0.002	5E-06	0.013	0.050 5	0.002 55	0.087
	$\sum S_i^2$=7.101			$\sum S_i^2$=0.000 4			$\sum S_i^2$=0.030		

表 7　B 样精密度检验结果　　单位：mg/L

单位编号	Pb			Cd		
	S_i	S_i^2	C	S_i	S_i^2	C
1	0.005	0.000 03	0.000 4	0.001	1E-06	0.002
2	0.035	0.001	0.013	0.002	4E-06	0.020
3	0.013	0.000 2	0.003	0.001	1E-06	0.004
4	0.050	0.003	0.039	0.004	1.6E-06	0.010
5	0.075	0.006	0.078	0.005	2.5E-06	0.150*
6	0.026	0.000 7	0.009	0.002	4E-06	0.020
7	0.005	3E-05	0.000 4	0.001	1E-06	0.002
8	0.016	0.000 3	0.004	0.001	1E-06	0.010
9	0.008	0.000 07	0.001	0.001	1E-06	0.005
10	0.019	0.000 4	0.005	0.002	4E-06	0.020
11	0.020	0.000 4	0.005	0.002	4E-06	0.020
12	0.019	0.000 4	0.005	0.002	4E-06	0.020
13	0.039	0.002	0.020	0.002	4E-06	0.020
14	0.005	0.000 03	0.000 4	0.001	1E-06	0.005
15	0.025	0.000 6	0.008	0.001	1E-06	0.005
16	0.022	0.000 5	0.006	0.001	1E-06	0.005
17	0.011	0.000 12	0.002	0.001	1E-06	0.005
18	0.030	0.000 9	0.012	0.001	1E-06	0.005
19	0.038	0.001	0.019	0.004	1.6E-05	0.050
20	0.017	0.000 3	0.004	0.002	4E-06	0.002
21	0.025	0.000 6	0.008	0.003	9E-06	0.045
22	0.005	0.000 03	0.000 3	0.000	0	0.000
23	0.022	0.000 5	0.006	0.001	1E-06	0.005
24	0.007	0.000 05	0.000 6	0.001	1E-06	0.005
25	0.009	0.000 08	0.001	0.001	1E-06	0.005
26	0.009	0.000 09	0.001	0.002	4E-06	0.020
27	0.017	0.000 29	0.004	0.002	4E-06	0.020
28	0.113	0.012 8	0.166*	0.002	4E-06	0.020
29	0.021	0.000 44	6E-03	0.001	1E-06	0.005
30	0.210	0.044 10	0.572*	0.010	0.000 1	0.500*
31	0.010	0.000 10	0.001	—	—	—
32	0.024	0.000 58	0.007	0.002	4E-06	0.020 0
33	0.010	0.000 10	0.001	0.000	0.000	0.000
	$\sum S_i^2=0.077$			$\sum S_i^2=0.000\ 2$		

单位编号	Cr^{6+}			As			Hg		
	S_i	S_i^2	C	S_i	S_i^2	C	S_i	S_i^2	C
1	0	0	0.000	0.006 9	5E-05	0.025	2E-04	4E-08	0.004
2	0.002	4E-06	0.040	0.002	4E-06	0.002	5E-04	3E-07	0.025
3	0.001	1E-06	0.010	0.006	4E-05	0.020	6E-04	4E-07	0.036
4	0.003	9E-06	0.090	0.006	4E-05	0.020	2E-04	4E-08	0.004
5	0	0	0.000	0.005	3E-05	0.015	2E-04	4E-08	0.004
6	0.002	4E-06	0.040	0.004	2E-05	0.010	1E-03	1E-06	0.100
7	0.001	1E-06	0.010	0.006	4E-05	0.020	5E-04	3E-07	0.025
8	0.001	1E-06	0.004	0.002 79	8E-06	0.004	2E-03	4E-06	0.400*
9	0.001	1E-06	0.005	0.004 7	2E-05	0.010	5E-04	3E-07	0.025
10	0.002	4E-06	0.040	0.005 3	3E-05	0.015	4E-04	2E-07	0.016
11	0.002	4E-06	0.040	0	0	0.000	1E-04	1E-08	0.001
12	0.001	1E-06	0.010	0.009 6	9E-05	0.045	—	—	—
13	0.000	0	0.000	0.000 5	3E-07	0.001	1E-03	1E-06	0.144*
14	0.001	1E-06	0.010	0.003 14	1E-05	0.005	2E-04	4E-08	0.004
15	0.002	4E-06	0.040	0.015 0	2E-04	0.100	5E-04	3E-07	0.025
16	0.002	4E-06	0.040	0.019 0	4E-04	0.200	7E-04	5E-07	0.049
17	0.002	4E-06	0.040	0.002 6	7E-06	0.004	8E-04	6E-07	0.064
18	0.002	4E-06	0.040	0.009 0	8E-05	0.040	0E+00	0E+00	0.000
19	0.001	1E-06	0.010	0.004 0	2E-05	0.010	2E-04	4E-08	0.004
20	0.001	1E-06	0.010	0.020 3	4E-04	0.200	2E-04	4E-08	0.004
21	0.003	9E-06	0.090	0.001 1	1E-06	0.000 5	2E-04	4E-08	0.004
22	0.001	1E-06	0.010	0.002 0	4E-06	0.002	2E-04	4E-08	0.004
23	0.001	1E-06	0.010	0.003 0	9E-06	0.005	—	—	0.000
24	0.001	1E-06	0.010	0.004 0	2E-05	0.010	—	—	0.000
25	0.003	9E-06	0.090	0.009 0	8E-05	0.040	—	—	0.000
26	0.001	1E-06	0.010	0.005 5	3E-05	0.015	2E-04	4E-08	0.004
27	0.001	1E-06	0.010	0.001 9	4E-06	0.002	5E-04	3E-07	0.025
28	0.001	1E-06	0.010	0.003 0	9E-06	0.005	2E-07	4E-14	0.000
29	0.002	4E-06	0.015	0.002 9	8E-06	0.004	3E-04	9E-08	0.009
30	0.004	2E-05	0.200*	—	—	—	—	—	0.000
31	0.001	1E-06	0.010	0.002 0	4E-06	0.002	—	—	0.000
32	0.001	1E-06	0.010	0.003 0	9E-06	0.005	2E-04	4E-08	0.004
33	0.004	2E-05	0.200	0.001 5	2E-06	0.001	4E-04	2E-07	0.016
	$\sum S_i^2$=1E-04			$\sum S_i^2$=0.002			$\sum S_i^2$=1E-05		

单位编号	COD			TP			TN		
	S_i	S_i^2	C	S_i	S_i^2	C	S_i	S_i^2	C
1	2.00	4.00	0.025	0.001	1E-06	0.003	0.040	0.002	0.021
2	1.50	2.25	0.014	0.002	4E-06	0.011	0.069	0.005	0.051
3	0.98	0.96	0.006	0.003	9E-06	0.024	0.015	0.000 2	0.002
4	5.60	31.36	0.200	0.004	2E-05	0.043	0.070	0.005	0.051
5	1.53	2.34	0.015	0.002	4E-06	0.011	0.051	0.003	0.031
6	2.40	5.76	0.037	0.004	2E-05	0.043	0.049	0.002	0.021
7	6.00	36.00	0.229	0.003	9E-06	0.024	0.020	0.000 4	0.004
8	1.10	1.21	0.008	0.001	1E-06	0.003	0.010	0.000 1	0.001
9	2.10	4.41	0.028	0.006	4E-05	0.096	0.030	0.000 9	0.009
10	1.10	1.21	0.008	0.009	8E-05	0.215*	0.049	0.002	0.021
11	0.36	0.13	0.001	0.003	9E-06	0.024	0.090	0.008	0.082
12	1.40	1.96	0.012	0.005	3E-05	0.066	0.098	0.010	0.103
13	2.42	5.86	0.037	0.001	1E-06	0.003	0.015	0.000 2	0.002
14	1.18	1.39	0.009	0.005	3E-05	0.066	—	—	—
15	0.54	0.29	0.002	0.002	4E-06	0.011	0.082	0.007	0.072
16	1.40	1.96	0.012	0.002	4E-06	0.011	0.036	0.001	0.010
17	2.20	4.84	0.031	0.002	4E-06	0.011	0.039	0.002	0.021
18	0.00	0.00	0.000	0.002	4E-06	0.011	0.052	0.003	0.030
19	1.04	1.08	0.007	0.002	4E-06	0.011	0.031	0.001	0.010
20	1.18	1.39	0.009	0.001	1E-06	0.003	0.126	0.016	0.165
21	0.52	0.27	0.002	0.001	1E-06	0.003	0.010	0.000 1	0.001
22	0.60	0.36	0.002	0.004	2E-05	0.043	0.009	8E-05	0.000 8
23	1.26	1.59	0.010	—	—	—	—	—	—
24	0.63	0.40	0.003	0.002	4E-06	0.011	0.014	0.000 2	0.002
25	1.54	2.37	0.015	0.002	4E-06	0.011	—	—	—
26	1.80	3.24	0.021	0.006	4E-05	0.096	0.097	0.009	0.093
27	1.90	3.61	0.023	0.001	1E-06	0.003	0.020	0.000 4	0.004
28	1.24	1.54	0.010	0.001	1E-06	0.003	0.132	0.017	0.175
29	0.86	0.74	0.005	0.003	9E-06	0.024	—	—	—
30	4.85	23.52	0.150*	0.005	3E-05	0.066	0.014	0.000 2	0.002
31	0.60	0.36	0.002	0.001	1E-06	0.003	0.010	0.000 1	0.001
32	0.00	0.00	0.000	0.002	4E-06	0.011	0.010	0.000 1	0.001
33	3.25	10.56	0.067	0.004	2E-05	0.043	0.036	0.001	0.010
	$\sum S_i^2$=157			$\sum S_i^2$=0.000 9			$\sum S_i^2$=0.096		

注：*为异常值。

从表 6 和表 7 中可看出实验室精密度异常值所占比例平均在 6%以内，94%以上的实验室精密度是很好的，详见表 8。

表 8 精密度出现异常值的实验室数及所占比例

样本	实验室编号	实验室数/个	所占比例（%）
Pb（A）	9，22	2	6
Pb（B）	28，30	2	6
Cd（A）	23	1	3
Cd（B）	5，30	2	6
Cr^{6+}（A）	14，18，23，30	4	12
Cr^{6+}（B）	33，30	2	6
As（A）	9	1	3
As（B）	16，20	2	6
Hg（A）	5，7，28	3	10
Hg（B）	8，13	2	6
COD_{Cr}（A）	22，28	2	6
COD_{Cr}（B）	4，7，30	3	9
TP（A）	10，14	2	6
TP（B）	10	1	3
TN（A）	12	1	3
TN（B）	20，28	2	6

按照数理统计规定，精密度异常的样本，应将方差及均值同时剔除，但经查看，有的样本虽然精密度异常，但其均值与总均值无显著性差异，考虑到技术上的原因和实际监测中的需要，其精密度允许范围不能太小，因此只将精密度和均值都出现异常值的样本剔除了。本次只剔除了 Pb（A）、Pb（B）、Cd（A）样本中的 30 号实验室的精密度和均值。剔除前后各样本的精密度及均值亦见表 4 和表 5。

3. 不同分析方法精密度和测定值的检验

（1）精密度检验：

①检验方法：*F* 检验法。统计量为：

$$F_0=S^2_{max}/S^2_{min}$$

式中：S^2_{max}——两方法中方差较大的值；

S^2_{min}——两方法中方差较小的值。

②检验步骤：

a. 计算统计量：

$$F_0= S^2_{max}/S^2_{min}$$

b. 查 *F* 检验临界值表中的 $F_{f_2}^{f_1}(0.025)$ 临界值 [f_1 是分子的自由度（实验室数－1），f_2 是分母的自由度＝L－1（实验室数－1）]。

c. 判断两方法是否有显著性差异：

若 $F_0 > F_{f_2}^{f_1}(0.025)$ 值，则两方法精密度有显著性差异，否则表明没有显著性差异。

各样本检验数据及结果，详见表 9～表 14。

表 9　Pb（A 样）不同分析法测定值的精密度　　单位：mg/L

测试方法实验室数	各方法测试平均值	各方法统计均值	上报 S_d	室内 S_r	室间 S_L	上报 RSD（%）	室内 RSD（%）	室间 RSD（%）
方法 1（FLAAS 法）12 个	0.050	0.051	0.001	0.002	0.002	1.5	3.9	3.9
	0.051		0.002			3.0		
	0.052		0.003			6.4		
	0.049		0.003			6.1		
	0.050		0.003			6.6		
	0.049		0.001			1.2		
	0.046		0.002			3.4		
	0.055		0.001			2.3		
	0.052		0.001			2		
	0.050		0.001			2.4		
	0.050		0.002			4		
	0.054		0.003			6		
方法 2（GFAAS 法）20 个	0.049	0.050	0.001	0.002	0.004	1.4	4.0	8.0
	0.050		0.001			2.8		
	0.052		0.001			0.9		
	0.052		0.003			4.9		
	0.052		0.001			1.7		
	0.051		0.001			1.7		
	0.049		0.001			2.9		
	0.051		0.005			1.0		
	0.050		0.001			1.4		
	0.051		0.002			4.1		
	0.048		0.001			1.7		
	0.050		0.002			4.8		
	0.048		0.001			1.2		
	0.048		0.001			2.1		
	0.048		0.001			2.2		
	0.048		0.006			12.5		
	0.043		0.003			6		
	0.067		0.003			4.5		
	0.049 3		0.001			2.4		
方法 14（极谱法）1 个	0.050	0.050	0.001	0.001	—	2.4	2.4	—

F 检验：F_0（S^2_{max}/S^2_{min}）=2.25（方法 1，2，14 室内），1.00（方法 1，2 室内），5.06（方法 1，2 室间）

查 *F* 表：*F*（12，20，0.025）=3.07 或 2.68，F_0（室内）$<F_{查表}$，方法 1 和方法 2，方法 14 室内精密度无显著性差异。F_0（室间）$>F_{查表}$，方法 1，2 室间精密度有显著性差异

t 检验：t_0=0.043

查 *t* 表：*t*=2.042，$t_0<t_{查表}$，方法 1 和方法 2 及方法 14 测定均值均无显著性差异

表 10　Pb（B 样）不同分析法测定值的精密度　　单位：mg/L

测试方法 实验室数	各方法测试平均值	各方法统计均值	上报 S_d	室内 S_r	室间 S_L	上报 *RSD*（%）	室内 *RSD*（%）	室间 *RSD*（%）
	0.98		0.005			0.5		
	1.01		0.04			3.5		
	1.00		0.01			1.3		
	0.99		0.05			5.2		
	0.98		0.08			7.5		
	1.01		0.03			2.6		
	1.00		0.005			0.5		
	0.97		0.016			1.6		
	1.02		0.008			0.8		
	0.995		0.019			1.9		
	1.00		0.02			2.0		
	0.99		0.019			1.9		
	1.01		0.039			3.8		
	1.00		0.005			0.5		
	1.00		0.025			2.5		
方法 1 （AAS 法） 31 个	1.00	1.00	0.02	0.02	0.02	2.1	2.0	2.0
	0.98		0.01			1.1		
	0.99		0.03			3.0		
	1.01		0.038			3.81		
	1.00		0.001 7			1.67		
	1.01		0.025			2.48		
	1.01		0.005			0.5		
	1.00		0.022			2.2		
	0.96		0.007			0.8		
	0.98		0.009			0.9		
	1.03		0.009			0.9		
	1.01		0.11			11		
	1.01		0.02			2.1		
	1.01		0.01			1		
	1.01		0.02			2.4		
	1.03		0.01			0.97		
方法 2 （GFAAS 法） 1 个	1.16	1.16	0.21	0.2	—	18.1	18.1	—
方法 14 （极谱法）1 个	1.00	1.00	0.017	0.02	—	2.0	2.0	—

F 检验：$F_0=(S^2_{max}/S^2_{min})=10$（方法 1，2，14 室内），

查 *F* 表：*F*（12，32，0.025）=5.51，$F_0>F_{查表}$，方法 1 和方法 2 室内精密度有显著性差异

t 检验：$t_0=1.61$

查 *t* 表：$t=2.042$，$t_0<t_{查表}$，方法 1 和方法 2，方法 14 测定均值无显著性差异

表 11　Cd（A 样）不同分析法测定值的精密度　　单位：mg/L

测试方法实验室数	各方法测试平均值	各方法统计均值	上报 S_d	室内 S_r	室间 S_L	上报 RSD（%）	室内 RSD（%）	室间 RSD（%）
方法 1（FLAAS 法）11 个	0.004 9	0.004 8	0.000 0	0.000 3	0.000 3	0.8	6.2	6.2
	0.004 9		0.000 1			2.8		
	0.004 8		0.000 3			7.0		
	0.004 8		0.000 2			4.0		
	0.004 9		0.000 2			5.0		
	0.005 0		0.000 1			1.3		
	0.004 0		0.001 0			0.9		
	0.005 0		0.000 0			0.0		
	0.005 0		0.000 3			6.0		
	0.004 6		0.000 1			2.6		
	0.004 7		0.000 1			3.0		
方法 2（GFAAS 法）20 个	0.004 8	0.004 8	0.000 5	0.000 2	0.000 2	1.0	4.1	4.1
	0.004 8		0.000 1			2.3		
	0.004 9		0.000 1			2.2		
	0.004 7		0.000 2			3.9		
	0.004 9		0.000 1			2.1		
	0.004 0		0.000 1			1.7		
	0.004 8		0.000 1			1.8		
	0.004 6		0.000 1			1.5		
	0.005 0		0.000 1			2.0		
	0.005 0		0.000 2			4.0		
	0.004 9		0.000 1			1.7		
	0.005 0		0.000 2			4.8		
	0.004 7		0.000 0			0.0		
	0.004 9		0.000 2			4.0		
	0.004 9		0.000 4			8.2		
	0.004 8		0.000 3			6.0		
	0.004 6		0.000 4			8.0		
	0.004 5		0.000 1			2.0		
	0.004 7		0.000 1			2.0		
	0.004 7		0.000 2			4.0		
方法 14（极谱法）1 个	0.004 1	0.004 1	0.000 1	0.000 1	—	3.0	3.0	—

F 检验：统计量 $F_0=(S^2_{max}/S^2_{min})$ =2.25（方法 1、2，室内，室间），9.00（方法 1，14 室内），4.00（方法 14，2 室内），查 F 表：F（11，20，0.025）=2.68，$F_0<F_{查表}$，方法 1 和方法 2 室内，室间精密度无显著性差异。方法 1，14，其查表 F（11，1，0.025）=977，$F_0<F_{查表}$，室内精密度无显著性差异，方法 2，14 其查表 F（11，1，0.025）=1001，室内精密度无显著性差异

t 检验：统计量 t_0=0.166

查 t 表：t（29，0.05）=2.045，$t_0<t_{查表}$，方法 1 和方法 2，方法 14 测定均值无显著性差异

表 12 Cd（B 样）不同分析法测定值的精密度 单位：mg/L

测试方法实验室数	各方法测试平均值	各方法统计均值	上报 S_d	室内 S_r	室间 S_L	上报 RSD（%）	室内 RSD（%）	室间 RSD（%）
方法 1（FLAAS 法）29 个	0.100	0.099	0.000 6	0.001	0.002	0.6	1.0	2.0
	0.097		0.002 0			2.1		
	0.100		0.000 9			0.9		
	0.100		0.004			4.0		
	0.100		0.005 2			5.2		
	0.099		0.002 1			2.1		
	0.100		0.000 6			0.6		
	0.098		0.001 0			1.0		
	0.097		0.001 1			1.1		
	0.099		0.002 0			2.1		
	0.100		0.002 0			2.0		
	0.102		0.002 4			2.4		
	0.098		0.002 2			2.2		
	0.099		0.000 9			0.9		
	0.104		0.001 2			1.2		
	0.097		0.001 4			1.4		
	0.097		0.001 1			1.1		
	0.100		0.001 0			1.2		
	0.100		0.003 8			3.8		
	0.100		0.001 6			1.6		
	0.101		0.003 0			2.9		
	0.099		0.000 4			0.4		
	0.091		0.001 0			1.1		
	0.097		0.001 4			1.4		
	0.098		0.000 9			0.9		
	0.099		0.001 5			1.5		
	0.100		0.001 3			1.3		
	0.099		0.001 7			1.7		
	0.100		0.000 0			0.0		
方法 2（GFAAS 法）2 个	0.089	0.094	0.010 0	0.006	0.006	11.2	6.3	6.3
	0.099		0.002			2.1		
方法 14（极谱法）1 个	0.100	0.1	0.002 0	0.002	—	1.7	2.0	—

F 检验：统计量 F_0=（S^2_{max}/S^2_{min}）=36.00（方法 1，2，室内），9.00（方法 2，1 室间）），4.00（方法 1，14 室内），9.00（方法 2，14 室内）。查 *F* 表：*F*（29，2，0.025）=39.5，800，4.20，$F_0<F_{查表}$，方法 1 和方法 2，方法 1 和 14；方法 2 和方法 14 精密度均无显著性差异

t 检验：t_0=0.417

查 *t* 表：*t*（29，0.05）=2.045，$t_0<t_{查表}$，方法 1 和方法 2，方法 14 测定均值无显著性差异

表 13　Hg（A 样）不同分析法测定值的精密度　　单位：μg/L

测试方法 实验室数	各方法测试平均值	各方法统计均值	上报 S_d	室内 S_r	室间 S_L	上报 RSD（%）	室内 RSD（%）	室间 RSD（%）
方法 5 （冷原子吸收法） 7 个	0.090	0.096	0.005	0.004	0.004	5.8	4.1	4.1
	0.090		0.002			2.2		
	0.100		0.005			5.2		
	0.100		0.000			0		
	0.100		0.005			5.2		
	0.096		0.006			6.2		
	0.098		0.002			2		
方法 10 （冷原子荧光法） 17 个	0.102	0.099	0.007	0.005	0.007	6.8	5.0	7.1
	0.090		0.002			2.2		
	0.089		0.004			4.4		
	0.114		0.014			13.0		
	0.110		0.001			9.1		
	0.100		0.002 3			2.3		
	0.102		0.004			3.8		
	0.100		0.005			5.2		
	0.099		0.001			1.5		
	0.090		0.010			11.0		
	0.093		0.002			2.0		
	0.100		0.008			8.0		
	0.105		0.002			1.9		
	0.100		0.006			6.0		
	0.090		0.004			4.1		
	0.110		0.015			13.6		
	0.092		0.006			6.2		

F 检验：统计量 F_0=（S^2_{max}/S^2_{min}）=1.56（室内），3.06（室间）

查 F 表：F（17，7，0.025）=3.16，$F_0 < F_{查表}$，方法 5 和方法 10 精密度无显著性差异

t 检验：t_0=0.077

查 t 表：t（25，0.05）=2.060，$t_0 < t_{查表}$，方法 5 和方法 10 测定均值无显著性差异

表 14　Hg（B 样）不同分析法测定值的精密度　　单位：μg/L

测试方法 实验室数	各方法测试平均值	各方法统计均值	上报 S_d	室内 S_r	室间 S_L	上报 *RSD*（%）	室内 *RSD*（%）	室间 *RSD*（%）
方法 5 （冷原子吸收法） 7 个	18.8	19.29	0.18	0.52	0.52	1.0	2.6	2.6
	18.7		0.48			2.6		
	19.58		0.45			2.0		
	19.6		1.24			6.3		
	19.1		0.69			3.6		
	19.3		0.21			1.1		
	20		0.36			1.8		
方法 10 （冷原子荧光法） 20 个	18.9	19.35	0.53	0.35	0.59	2.8	1.8	3.0
	19.8		0.6			3.0		
	19		0.2			1.1		
	19.9		0.43			2.1		
	18.6		1.28			6.9		
	19.4		0.476			2.5		
	18.5		0.224			1.2		
	19.46		0.77			3.9		
	19.6		0.2			1.0		
	19.4		0.167			0.87		
	20.34		0.17			0.84		
	20.1		0.15			0.7		
	19.8		0.2			1.0		
	19.6		0.49			2.5		
	18.5		0.2			1.1		
	19.8		0.271			1.4		
	19.2		0.12			0.6		
	18.2		0.19			1.1		
	19		0.19			1.0		
	19.9		0.22					
	19.9		0.22			1.1		

F 检验：统计量 $F_0=(S^2_{max}/S^2_{min})=2.20$（室内），1.28（室间）

查 *F* 表：*F*（12，32，0.025）=3.01，$F_0<F_{查表}$，方法 5 和方法 10 精密度无显著性差异

t 检验：统计量 $t_0=0.645$

查 *t* 表：*t*（25，0.05）=2.060，$t_0<t_{查表}$，方法 5 和方法 10 测定均值无显著性差异

注：方法 1 表示原子吸收火焰法，方法 2 表示原子吸收石墨炉法，方法 4 表示原子荧光光度法，方法 5 表示冷原子吸收法，方法 10 表示冷原子荧光法，方法 14 表示极谱法。

（2）均值检验：

检验方法：*t* 检验法。统计量为：

$$t_0 = d / \sqrt{(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}) \frac{S_1 + S_2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

式中：d——$|X_1 - X_2|$；

S_1——$Q_1 - T_1^2/n$；

S_2——$Q_2 - T_2^2/n$；

Q_1——第一个方法测定均值的平方和；

Q_2——第二个方法测定均值的平方和；

T_1——第一个方法测定均值的和；

T_2——第二个方法测定均值的和。

检验步骤：

a. 计算统计量；

b. 查 t 检验表中 $t_{(f, 0.05)}$ 的临界值（f 为自由度$=n+n-2$）；

c. 判断两方法测定均值是否有显著性差异：

当 $t_0 > t_{(f, 0.05)}$ 时，两法测定均值有显著性差异，否则无显著性差异。

各样本检验数据及结果，详见表 9～表 14。

4. 各监测项目测试值的不确定度和置信区间的确定

（1）计算样本的总均值，室内室间标准偏差和自由度。

确定置信水平 $1-\alpha$；由 t 表查出临界值。

（2）计算不确定度：

$$\delta = t_{\alpha(f)} S/n^{1/2}$$

确定置信区间为：

$$[X-\delta, X+\delta]$$

按照上述步骤计算出 Pb 等 8 个样本的 δ 值，做出了室内的区间估计，室间的区间按 $\pm 5\delta$ 值（A 样本）和 $\pm 3\delta$ 值（B 样本）估计计算。详见表 15 和表 16。

这种置信区间，可以作为制定日常测试均值的合格范围基础。

表 15　A 样各监测项目测定均值及不确定度　　单位：mg/L

项目指标	Pb	Cd	Cr^{6+}	As	Hg（μg/L）	COD_{Cr}	TP	TN
标定值	0.050 3	0.004 80	0.050	0.041 8	0.090	11.00	0.093	1.50
均值	0.049 9	0.004 80	0.049 4	0.041 1	0.098	10.97	0.096	1.53
室内不确定度	±0.002	±0.000 2	±0.002	±0.002	±0.010	±2.0	±0.006	±0.005
室内置信区间	0.047 9～0.051 9	0.004 60～0.005 00	0.047 4～0.051 4	0.039 8～0.043 8	0.088～0.108	8.97～12.97	0.090～0.102	1.48～1.58
室内相对误差（%）	±3.5	±4.2	±4.0	±4.8	±11.0	±18.2	±6.5	±0.3
室间不确定度	±0.005	±0.000 5	±0.005	±0.005	±0.018	±3.0	±0.005	±0.10
室间置信区间	0.044 9～0.054 9	0.004 30～0.004 85	0.044 4～0.054 4	0.036 1～0.046 1	0.080～0.118	7.97～13.97	0.091～0.101	1.43～1.63
室间相对误差（%）	±9.9	±10.4	±10.0	±12.0	±20.0	±27.2	±5.4	±6.7

表 16　B 样各监测项目测定均值及不确定度　　单位：mg/L

项目指标	Pb	Cd	Cr^{6+}	As	Hg/（μg/L）	COD_{Cr}	TP	TN
标定值	1.00	0.100	0.201	0.418	19.8	202	0.233	2.50
平均值	1.00	0.099	0.199	0.410	19.42	202	0.238	2.52
室内不确定度	±0.012	±0.003	±0.003	±0.015	±0.8	±4	±0.006	±0.05
室内置信区间	0.988～1.012	0.096～0.102	0.196～0.202	0.395～0.425	18.2～20.2	196～206	0.232～0.244	2.464～2.566
室内相对误差（%）	±1.2	±0.3	±1.5	±3.5	±4.0	±2.0	±2.5	±2.0
室间不确定度	±0.025	±0.006	±0.006	±0.030	±1.50	±8.0	±0.012	±0.10
室间置信区间	0.975～1.25	0.097～0.103	0.193～0.205	0.380～0.440	17.92～20.92	194～210	0.226～0.250	2.42～2.62
室间相对误差（%）	2.5	6.6	3.0	7.0	7.5	4.0	5.0	4.0

1.4 数据的解析

根据上节对本次调查结果的数据统计，剔除异常值后，制作成测定结果在一定浓度分度内出现的频率的直方图，以便各项目间的相互比较。把测定结果的平均值作为 1.0，分度值取平均值的 5%，即 0.05，以此作为横轴，纵轴为各分度区间内回收数与总回收数之间的百分数（见图 1～图 16）。

（1）总铅：

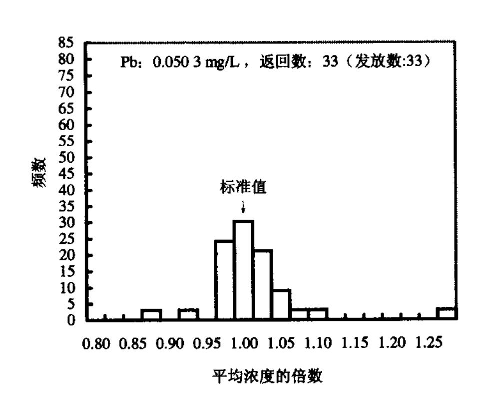


图 1　A 样 Pb 的频数分布直方图

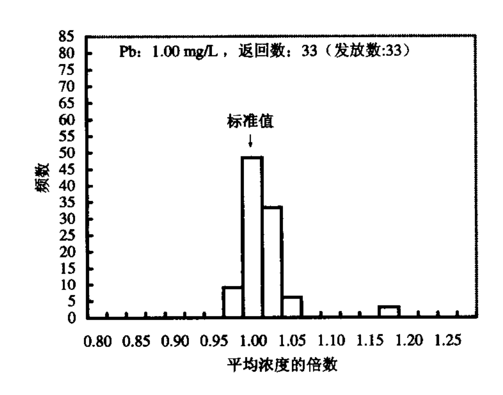


图 2　B 样 Pb 的频数分布直方图

（2）总镉：

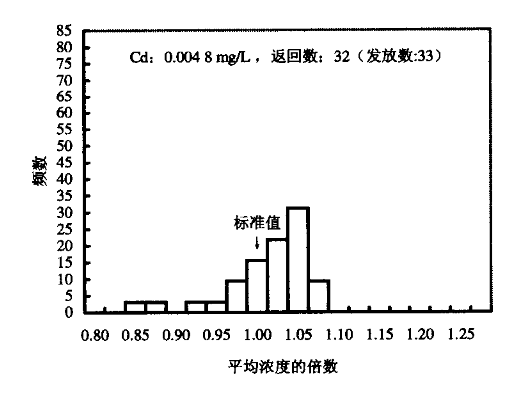


图 3 A 样 Cd 的频数分布直方图

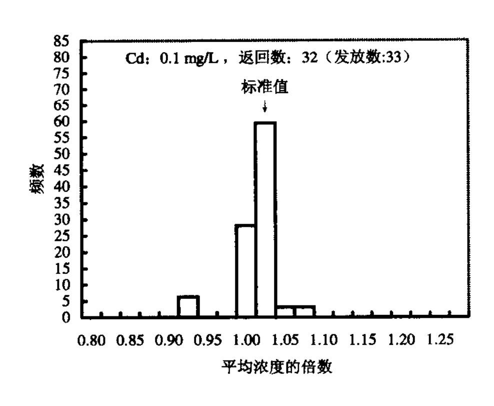


图 4 B 样 Cd 的频数分布直方图

（3）六价铬：

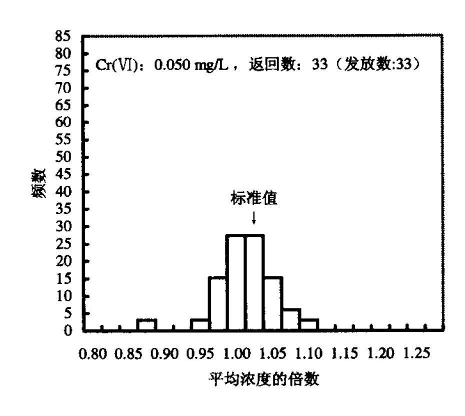


图 5 A 样 Cr（Ⅵ）的频数分布直方图

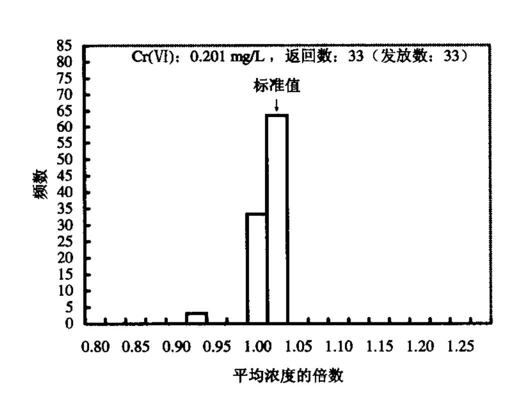


图 6 B 样 Cr（Ⅵ）的频数分布直方图

（4）总砷：

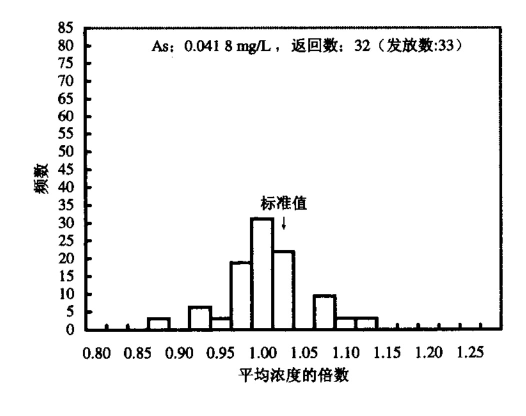


图 7 A 样 As 的频数分布直方图

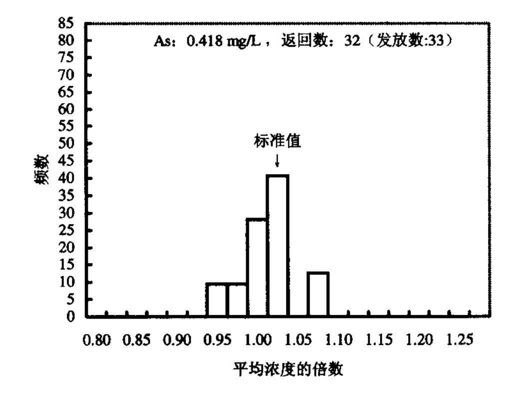


图 8 B 样 As 的频数分布直方图

（5）总汞：

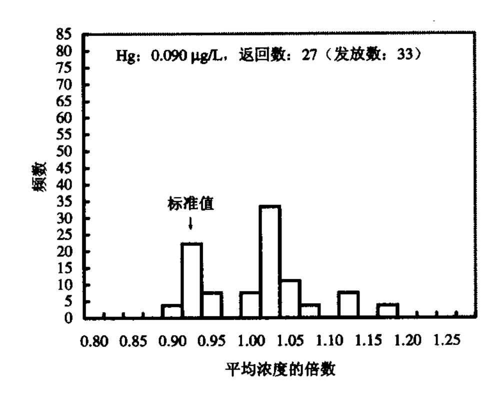


图 9　A 样 Hg 的频数分布直方图

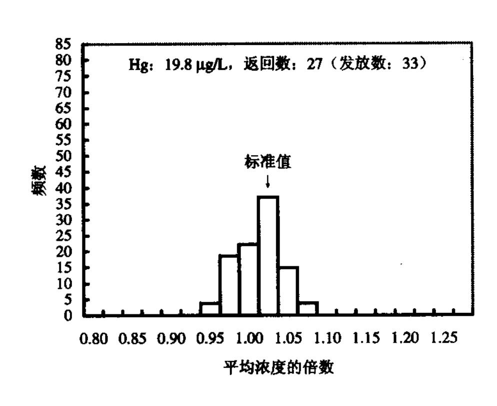


图 10　B 样 Hg 的频数分布直方图

（6）化学需氧量：

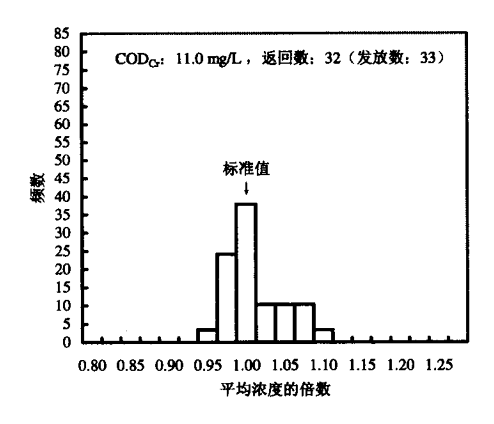


图 11　A 样 COD_{Cr} 的频数分布直方图

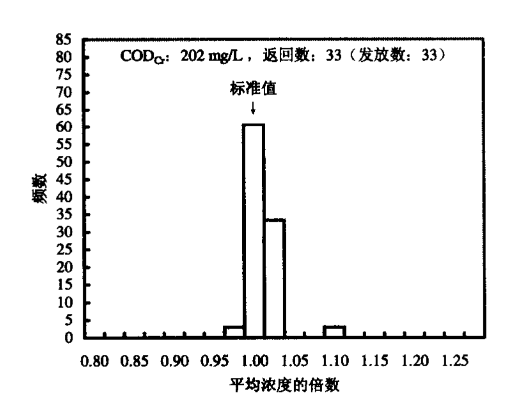


图 12　B 样 COD_{Cr} 的频数分布直方图

（7）总磷：

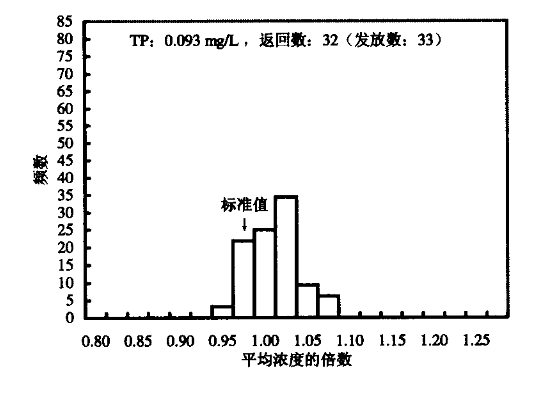


图 13　A 样 TP 的频数分布直方图

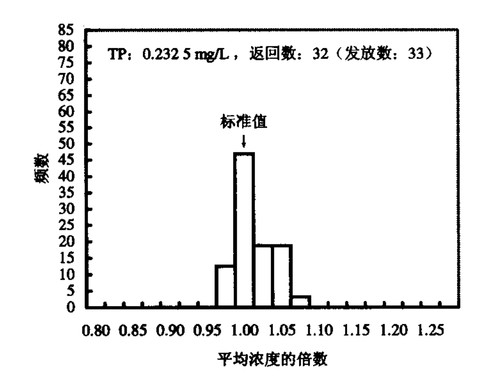
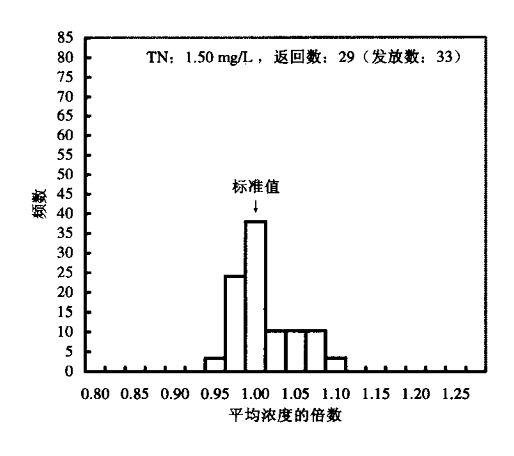


图 14　B 样 TP 的频数分布直方图

（8）总氮：



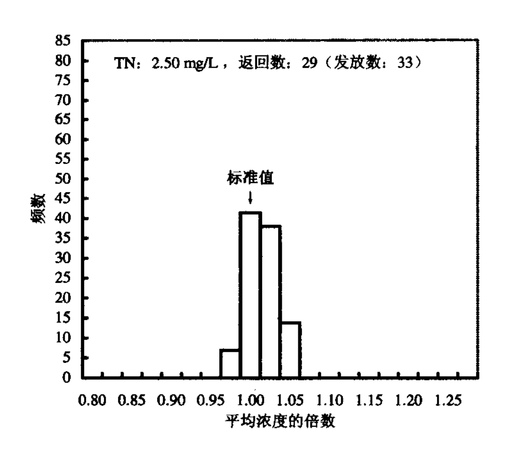


图 15　A 样 TN 的频数分布直方图



图 16　B 样 TN 的频数分布直方图

1.5 问题与分析

1.5.1 Hg

目前我国测定 Hg 的方法有双硫腙法、冷原子吸收法和原子荧光法。双硫腙法灵敏度低，受共存重金属干扰严重，此次调查考核中不宜使用。其中原子荧光法抗干扰能力强，灵敏度最高，但仪器尚未普及。

此次调查中主要使用了冷原子吸收法，A 样标准值是 0.090 μg/L，而调查的平均值为 0.098 μg/L，数据分布在 0.090～0.115 μg/L，结果偏高达 75%以上。

其原因如下：

（1）冷原子吸收法测 Hg 易受水气的影响，因为水气也强烈吸收 253.7 nm Hg 线，导致结果偏高。在潮湿的南方这一问题更为突出。

（2）测汞仪的干燥塔（管）效果欠佳，输气管路滞留水雾，其效果同（1）。如果选用原子荧光法可解决这一问题；此外，测汞仪室内采用除湿干燥，更换干燥管，或者在管路中增加几级干燥亦可达到良好的效果。

（3）室内气氛中有机物蒸气也吸收 253.7 nm 汞线，导致结果偏高。冷蒸气测汞仪不能与分光光度计同放一室，要单独放在一个房间内。此外原子荧光法亦可克服有机气体的干扰。

（4）试剂纯度不够，需进行提纯处理或选用有机纯试剂。

1.5.2 总氮

A 样标准值是 1.50 mg/L，调查考核均值为 1.53 mg/L，数据分布在 1.46～1.69 mg/L，有 60%以上的数据都高于 1.50 mg/L，属于偏态分布。

这是消解样品时使用的 $K_2S_2O_8$ 引入的误差，我国分析纯 $K_2S_2O_8$ 含氮达 0.005%～

0.02%，因此消解样品时一定要认真做空白实验，并在处理数据时要扣除空白。

1.5.3 总磷

A 样标准值是 0.093 mg/L，调查结果均值是 0.096 mg/L，数据分布在 0.091～0.102 mg/L，高于 0.093 mg/L 的数据达 70%。

数据偏高的原因同总氮。

1.5.4 选用不同方法测定 Pb 的影响

此次调查中 Pb 的 A 样首选方法应该是石墨炉原子吸收法，考核样的 Pb 含量(0.050 3 mg/L)恰在可准确测定范围之内。从上报数据来看，有 12 个单位选用火焰原子吸收法，20 个站使用石墨炉原子吸收法，都达到了良好的测定结果，但由于使用火焰法的灵敏度相对较低，需要进行浓度处理，使操作复杂化，亦能收到良好的效果，火焰法的室内和室间相对标准偏差分别为 3.9%、3.9%。由于石墨炉原子吸收法进样量小，本身的精度稍差，分别是 4.0%、8.0%。

B 样标准值是 1.0 mg/L，31 个单位选用了火焰原子吸收法，使用石墨炉原子吸收法和极谱法的各 1 个站，尽管没有比较意义。但从 31 个单位用火焰法的室内相对标准偏差仅为 2.0%，而 1 个单位用石墨炉原子吸收法为 18.1%，且测定结果为 1.16 mg/L，属于剔除值。可以看出，高倍稀释等因素引入的误差。

因此，为了得到良好的测定结果，选用合理的方法是十分重要的。

1.5.5 选用不同的方法测定 Cd 的影响

考核 Cd 的 A 样标准值为 0.004 8 mg/L，恰在石墨炉原子吸收法的准确测定范围之内。从收集的数据来看，20 个站使用了这一方法，达到了非常好的室内和室间的精密度（相对标准偏差接近于 0）。而 11 个站使用了火焰法，尽管也得到了良好的测定结果，但室内和室间的相对标准偏差分别达 6.2%、6.2%。这主要是在浓缩过程中 Cd 的沾污和损失，而不通过浓缩直接测定，吸光度太低，读数误差影响了测量精度。

Cd B 样的测定结果也可和 Pb 的 B 样得出同样的结论。火焰原子吸收法的室内和室间相对标准偏差分别为 1.0%、2.0%，而石墨炉原子吸收法则是 6.3%、6.3%。可见测定 0.10 mg/L 高含量的 Cd 选择火焰原子吸收法是合适的。

1.5.6 选用不同方法测定 Hg 的结果

此次考核中 A 样和 B 样的测定方法使用了冷原子吸收法和冷原子荧光法，比较两种方法的室内和室间精度没有明显差异。从理论和实际经验来分析，原子荧光法从抗干扰能力和灵敏度来看都优于冷原子吸收法，其中原子荧光法又分为冷法和加热法。加热原子荧光法是测 Hg 的最好方法，具有可克服水气、有机气体的干扰，记忆效应小，检测限低，精度好等优点。

2 有机污染物的实验室精度调查

2.1 调查项目、样品情况及实验人员情况

本次调查的项目是《污水综合排放标准》（GB 8978—1996）和《地表水环境质量标准》（GHZB 1—1999）中规定的 5 种苯系物和 5 种挥发性卤代烃，每个项目试样分为 A、B 两种，其中 A 样含量较低，适合于地表水质监测，B 样含量较高，适合于污水监测（见表 17）。

表 17 调查项目及样品情况

项 目	编号	适用范围	包装	基体	水样浓度/（μg/L）	发放数/个
苯	A1	地表水	安瓿瓶	甲醇	9.86	8
	B1	污 水	安瓿瓶	甲醇	98.6	8
甲苯	A1	地表水	安瓿瓶	甲醇	10.1	8
	B1	污 水	安瓿瓶	甲醇	101	8
乙苯	A1	地表水	安瓿瓶	甲醇	10.0	8
	B1	污 水	安瓿瓶	甲醇	100	8
邻二甲苯	A1	地表水	安瓿瓶	甲醇	9.92	8
	B1	污 水	安瓿瓶	甲醇	99.2	8
对二甲苯	A1	地表水	安瓿瓶	甲醇	9.88	8
	B1	污 水	安瓿瓶	甲醇	98.8	8
四氯化碳	A2	地表水	安瓿瓶	甲醇	2.50	8
	B2	污 水	安瓿瓶	甲醇	25.0	8
三氯甲烷	A2	地表水	安瓿瓶	甲醇	10.0	8
	B2	污 水	安瓿瓶	甲醇	100	8
三溴甲烷	A2	地表水	安瓿瓶	甲醇	10.0	8

参加调查的单位主要是各级环境保护局所属的环境监测（中心）站、这些监测（中心）站开展有机污染物监测较早，技术较为全面，仪器设备（GC 或 GC/MS）也较先进。其中有省（直辖市）二级环境监测中心（站）3 个，市属三级环境监测站 6 个。使用的仪器设备及参加调查考核的人员情况见表 18。

表 18　仪器设备及考核人员情况

考核单位	监测方法	测试人数/人	工作年限/a	从事本工作的年限/a	仪器使用年限/a
1	P&T-GC-FID	2	15,2	1,1	11
	P&T-GC-MS	2	14,6	14,2	4
2	P&T-GC-FID	1	2	2	1
	P&T-GC-ECD	1	5	3	1
3	P&T-GC-MS	1	2	2	3
4	LE-GC-FID,ECD	2	7	4	4
	HS-GC-FID,ECD	2	7	4	4
	P&T-GC-FID,ECD	2	7	4	4
5	LE-GC-FID,ECD	4	5,15,22,5	5,2,3,2	4
	HS-GC-FID,ECD	4	5,15,22,5	5,2,3,2	4
6	LE-GC-FID,ECD	2	3,1	3,1	4
	HS-GC-FID,ECD	2	3,1	3,1	4
	HS-GC-MS	2	12,2	4,1	5
7	LE-GC-FID	1	16	2	4
	P&T-GC-MS	1	10	9	10
8	LE-GC-FID	1	8	6	15
	LE-GC-FID	1	8	6	1
	HS-GC-FID,ECD	1	8	6	1
	HS-GC-ECD	1	8	6	12
	P&T-GC-FID,ECD	1	8	6	1

2.2 分析方法的选用

由于所考核的项目既可使用 GC（FID、ECD）测定，也可使用 GC/MS 测定，而 GC/MS 法是有机污染物监测中最有应用前途的方法，虽然在我国还没有标准方法体系，我们建议参照 JIS 或美国 EPA 标准方法。

在前处理方法中，吹脱捕集是最有前途的方法，在日本和美国都已标准化。但由于设备昂贵，我国尚未普及。这里既推荐了吹脱捕集法供大家选用，也保留了在我国被广泛使用的顶空法和溶剂萃取法（见表 19）。

表 19　有机精度调查采用的监测分析方法

序　号	分析方法	苯系物	挥发性卤代烃
1	萃取（LE）-GC-FID 法	○	—
2	萃取（LE）-GC-ECD 法	—	○
3	萃取（LE）-GC-MS 法	○	○
4	顶空（HS）-GC-FID 法	○	—
5	顶空（HS）-GC-ECD 法	—	○
6	顶空（HS）-GC-MS 法	○	○
7	吹脱捕集（P&T）-GC-FID 法	○	—
8	吹脱捕集（P&T）-GC-ECD 法	—	○
9	吹脱捕集（P&T）-GC-MS 法	○	○

注：○为参加考核实验室所选用的方法。

2.3 直方图

根据表 20～表 39 收集的考核结果，按样品标准值的 0.1 倍分度值为横坐标，纵坐标为各分度值范围内出现的频率，制作成直方图，见图 17～图 36。

表 20　苯 A 样

调查单位	方法	*MDL*/（μg/L）	$\bar{x}$ /（μg/L）	*SD*/（μg/L）	*RSD*（%）	*RE*（%）
1	PT-GC-MS	0.8	5.95	0.28	4.8	−40
1	PT-GC-FID*	0.7	6.50	0.22	3.4	−34
7	PT-GC-MS	0.13	8.80	0.32	3.6	−11
5	LE-GC-FID*	3	9.00	0.45	5.0	−8.7
6	HS-GC-FID	1.7	9.64	0.13	1.3	−2.2
3	PT-GC-MS	0.06	9.74	0.16	1.6	−1.2
6	LE-GC-MS	0.5	9.90	0.60	6.0	0.4
4	LE-GC-FID*		10.2	0.46	4.5	3.3
5	HS-GC-FID*	2	11.0	1.10	10	12
8	PT-GC-FID	0.2	11.0	0.10	0.9	12
4	PT-GC-FID	0.2	11.1	0.27	2.4	13
2	PT-GC-FID	0.6	14.7	0.40	3.0	49
平均值/（μg/L）			9.8			
室间 *SD*/（μg/L）			2.3			
室间 *RSD*（%）			23.1			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 21　苯 B 样

调查单位	方法	*MDL*/（μg/L）	$\bar{x}$ /（μg/L）	*SD*/（μg/L）	*RSD*（%）	*RE*（%）
8	LE-GC-FID	2	61.0	3.5	5.7	−38
8	LE-GC-FID*	4	68.0	3.7	5.4	−31
2	PT-GC-FID	0.6	72.2	1.3	1.8	−27
1	PT-GC-MS	0.13	99.0	3.1	3.2	0.4
6	HS-GC-MS	0.5	100.0	5.0	5.0	1.4
7	PT-GC-MS	0.7	100.0	4.2	4.2	1.4
4	LE-GC-FID*	0.06	103.1	3.0	2.9	4.6
3	PT-GC-MS	2	104.0	1.3	1.3	5.5
1	PT-GC-FID*	0.8	104.9	4.1	4.0	6.4
6	LE-GC-FID	57	114.0	5.3	4.6	16
7	LE-GC-FID	7.2	114.0	2.3	2.0	16
4	PT-GC-FID		116.3	3.2	2.8	18
5	LE-GC-FID*	0.2	122.0	5.8	4.7	24
5	HS-GC-FID*	2.0	123.0	5.7	4.6	25
平均值/（μg/L）			100.1			
室间 *SD*/（μg/L）			19.7			
室间 *RSD*（%）			19.7			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 22　甲苯 A 样

调查单位	方法	MDL/（μg/L）	$\overline{x}$ /（μg/L）	SD/（μg/L）	RSD（%）	RE（%）
1	PT-GC-MS	0.5	5.90	0.2	3.0	−41
1	PT-GC-FID*	0.9	6.30	0.3	4.8	−37
6	HS-GC-FID	32	8.94	0.1	1.4	−11
7	PT-GC-MS	0.18	9.40	0.9	9.7	−6
6	LE-GC-MS	0.5	10.0	0.5	5.0	0.0
3	PT-GC-MS	0.06	10.2	0.4	3.6	2.0
4	LE-GC-FID*		10.8	0.5	4.6	7.7
4	PT-GC-FID	0.2	10.9	0.4	3.3	8.9
5	LE-GC-FID*	2	11.0	0.9	8.1	10
5	HS-GC-FID*	1	11.0	0.9	8.1	10
8	PT-GC-FID	0.4	11.4	0.2	1.8	14
4	HS-GC-FID*	3.0	12.5	0.5	3.9	25
平均值/（μg/L）			9.9			
室间 SD/（μg/L）			2.0			
室间 RSD（%）			20.1			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 23　甲苯 B 样

调查单位	方法	MDL/（μg/L）	$\overline{x}$ /（μg/L）	SD/（μg/L）	RSD（%）	RE（%）
8	LE-GC-FID	2	61.0	3.5	5.7	−39
8	LE-GC-FID*	4	68.0	3.7	5.4	−32
2	PT-GC-FID	0.9	72.2	1.3	1.8	−28
1	PT-GC-MS	0.5	99.0	3.1	3.2	−1.0
6	HS-GC-MS	0.5	100	5.0	5.0	0.0
7	PT-GC-MS	0.18	100	4.2	4.2	0.0
4	LE-GC-FID*		103	3.0	2.9	3.1
3	PT-GC-MS	0.06	104	1.3	1.3	4.0
1	PT-GC-FID*	0.9	105	4.1	4.0	4.9
6	LE-GC-FID	59	114	5.3	4.6	14
7	LE-GC-FID	4.5	114	2.3	2.0	14
4	PT-GC-FID	0.2	116	3.2	2.8	16
5	LE-GC-FID*	2	122	5.8	4.7	22
5	HS-GC-FID*	1	123	5.7	4.6	23
平均值/（μg/L）			100			
室间 SD/（μg/L）			19.7			
室间 RSD（%）			19.7			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 24　乙苯 A 样

调查单位	方法	*MDL*/（μg/L）	$\overline{x}$ /（μg/L）	*SD*/（μg/L）	*RSD*（%）	*RE*（%）
1	PT-GC-FID*	0.6	6.50	0.20	3.1	−35.0
6	HS-GC-FID		8.01	0.12	1.5	−19.9
3	PT-GC-MS	0.1	8.27	0.90	11	−17.3
4	PT-GC-FID	0.3	8.59	0.25	2.9	−14.1
7	PT-GC-MS	0.16	8.60	0.55	6.4	−14.0
6	LE-GC-MS	0.5	9.70	0.30	3.0	−3.0
4	HS-GC-FID*	3.0	9.91	0.49	4.9	−0.9
5	LE-GC-FID*	1	10.0	0.45	4.5	0.0
4	LE-GC-FID*		10.2	0.43	4.2	2.3
8	PT-GC-FID	0.5	11.0	0.20	1.8	10.0
5	HS-GC-FID*	2	12.0	0.45	3.8	20.0
2	PT-GC-FID	0.6	12.4	0.50	4.1	24.0
平均值/（μg/L）			9.6			
室间 *SD*/（μg/L）			1.7			
室间 *RSD*（%）			17.8			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 25　乙苯 B 样

调查单位	方法	*MDL*/（μg/L）	$\overline{x}$ /（μg/L）	*SD*/（μg/L）	*RSD*（%）	*RE*（%）
8	LE-GC-FID	3	55.0	3.1	5.6	−45.0
8	LE-GC-FID*	1.4	60.0	4.4	7.3	−40.0
2	PT-GC-FID	0.6	67.9	0.5	0.8	−32.1
4	LE-GC-FID*		88.6	2.9	3.3	−11.4
3	PT-GC-MS	0.1	94.2	0.6	0.6	−5.8
7	PT-GC-MS	0.16	98.0	6.2	6.3	−2.0
6	HS-GC-MS	0.5	100	5.0	5.0	0.0
1	PT-GC-MS	0.3	101	3.3	3.3	1.0
5	HS-GC-FID*	2	104	6.0	5.8	4.0
1	PT-GC-FID*	0.6	105	4.9	4.7	4.8
4	PT-GC-FID	0.3	110	3.9	3.5	9.7
7	LE-GC-FID	3	110	2.3	2.1	10.0
6	LE-GC-FID	31	112	0.7	0.6	12.0
5	LE-GC-FID*	1	120	5.1	4.3	20.0
平均值/（μg/L）			94.7			
室间 *SD*/（μg/L）			20.0			
室间 *RSD*（%）			21.1			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 26　对二甲苯 A 样

调查单位	方法	MDL/（μg/L）	$\bar{x}$ /（μg/L）	SD/（μg/L）	RSD（%）	RE（%）
1	PT-GC-MS	1	5.8	0.3	5.3	−41
1	PT-GC-FID*	0.4	6.3	0.1	2.2	−36
6	HS-GC-FID		8.2	0.1	1.4	−17
7	PT-GC-MS	0.16	8.3	0.6	7.1	−16
4	HS-GC-FID*	2.7	8.4	0.3	3.8	−15
4	PT-GC-FID	0.3	8.9	0.2	2.4	−10
3	PT-GC-MS	0.13	9.5	0.8	8.1	−4
6	LE-GC-MS	0.5	9.8	0.2	2.0	−1
4	LE-GC-FID*		9.9	0.4	4.3	1
8	PT-GC-FID	0.6	10.7	0.3	2.8	8
5	LE-GC-FID*	2	11.0	0.5	4.1	11
5	HS-GC-FID*	2	11.0	0.6	5.0	11
2	PT-GC-FID	0.9	13.2	0.4	3.2	34
平均值/（μg/L）			9.3			
室间 SD/（μg/L）			2.0			
室间 RSD（%）			21.5			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 27　对二甲苯 B 样

调查单位	方法	MDL/（μg/L）	$\bar{x}$ /（μg/L）	SD/（μg/L）	RSD（%）	RE（%）
8	LE-GC-FID*	4	64.0	2.7	4.2	−35.2
8	LE-GC-FID	3	64.0	3.3	5.2	−35.2
2	PT-GC-FID	0.9	73.8	1.0	1.3	−25.3
4	LE-GC-FID*		90.2	3.1	3.4	−8.7
5	HS-GC-FID*	2	95.0	8.3	8.7	−3.8
6	HS-GC-MS	0.5	97.0	3.0	3.0	−1.8
7	PT-GC-MS	0.16	97.0	4.4	4.5	−1.8
3	PT-GC-MS	0.13	98.0	0.4	0.4	−0.8
1	PT-GC-MS	1	99.0	4.3	4.4	0.2
7	LE-GC-FID	3	99.0	2.1	2.1	0.2
1	PT-GC-FID*	0.4	100	2.5	2.5	1.2
5	LE-GC-FID*	2	100	4.9	4.9	1.2
6	LE-GC-FID	36	107	2.0	1.8	8.3
4	PT-GC-FID	0.3	111	3.8	3.4	12.2
平均值/（μg/L）			92.5			
室间 SD/（μg/L）			14.7			
室间 RSD（%）			15.9			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 28 邻二甲苯 A 样

调查单位	方法	*MDL*/（μg/L）	$\bar{x}$ /（μg/L）	*SD*/（μg/L）	*RSD*（%）	*RE*（%）
1	PT-GC-FID*	0.6	6.40	0.2	3.3	−35
4	HS-GC-FID*	2.5	6.99	0.3	4.1	−30
6	HS-GC-FID	28	7.55	0.1	1.5	−24
7	PT-GC-MS	0.16	8.10	0.6	7.6	−18
4	PT-GC-FID	0.1	8.20	0.2	2.4	−17
4	LE-GC-FID*		9.39	0.4	4.1	−5.3
3	PT-GC-MS	0.04	10.0	0.9	8.7	0.7
5	LE-GC-FID*	2	10.0	0.5	4.5	0.8
6	LE-GC-MS	0.5	10.0	0.6	6.0	0.8
5	HS-GC-FID*	2	11.0	0.6	5.0	11
8	PT-GC-FID	0.6	12.0	0.3	2.5	21
2	PT-GC-FID	0.6	13.9	0.3	2.1	40
平均值/（μg/L）			9.5			
室间 *SD*/（μg/L）			2.2			
室间 *RSD*（%）			23.0			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 29 邻二甲苯 B 样

调查单位	方法	*MDL*/（μg/L）	$\bar{x}$ /（μg/L）	*SD*/（μg/L）	*RSD*（%）	*RE*（%）
8	LE-GC-FID	3	57.0	2.9	5.1	−43
8	LE-GC-FID*	4	68.0	2.5	3.7	−31
2	PT-GC-FID	0.6	70.1	1.5	2.2	−29
5	HS-GC-FID*	2	95.0	8.3	8.7	−4.2
6	HS-GC-MS	0.5	98.0	3.0	3.0	−1.2
7	PT-GC-MS	0.16	101	6.0	5.9	1.8
4	LE-GC-FID*		102	3.8	3.7	3.3
6	LE-GC-FID	34	105	1.5	1.4	5.8
1	PT-GC-FID*	0.6	106	5.0	4.7	6.9
3	PT-GC-MS	0.04	108	5.1	4.7	8.9
1	PT-GC-MS	1	109	2.5	2.3	9.9
4	PT-GC-FID	0.1	113	2.0	1.8	14
7	LE-GC-FID	2.7	113	3.1	2.7	14
5	LE-GC-FID*	2	121	5.4	4.5	22
平均值/（μg/L）			97.6			
室间 *SD*/（μg/L）			19.0			
室间 *RSD*（%）			19.5			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 30　三氯甲烷 A 样

调查单位	方法	*MDL*/（μg/L）	$\overline{x}$ /（μg/L）	*SD*/（μg/L）	*RSD*（%）	*RE*（%）
4	HS-GC-ECD*	0.01	7.65	0.5	6.8	−24
8	HS-GC-ECD	0.3	7.70	0.6	8.1	−23
2	PT-GC-ECD	0.09	8.90	0.2	1.7	−11
8	PT-GC-ECD	0.4	8.90	0.3	2.8	−11
3	PT-GC-MS	0.12	9.17	0.2	2.0	−8.3
5	HS-GC-ECD*	0.2	9.20	0.5	5.3	−8.0
7	PT-GC-MS	0.32	9.40	0.2	2.2	−6.0
5	LE-GC-ECD		10.0	0.3	3.4	0.0
5	LE-GC-ECD*	6	10.2	0.2	2.3	2.0
4	LE-GC-ECD*	0.6	10.3	0.7	6.5	2.8
6	HS-GC-ECD	6.8	11.1	0.9	7.8	11
1	PT-GC-MS	2	11.1	0.6	5.7	11
4	PT-GC-ECD	0.3	13.7	0.5	3.5	37
平均值/（μg/L）			9.8			
室间 *SD*/（μg/L）			1.6			
室间 *RSD*（%）			16.3			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 31　三氯甲烷 B 样

调查单位	方法	*MDL*/（μg/L）	$\overline{x}$ /（μg/L）	*SD*/（μg/L）	*RSD*（%）	*RE*（%）
4	LE-GC-ECD*	0.6	77.6	3.9	5.1	−22
8	HS-GC-ECD	0.3	83.4	6.5	7.7	−17
3	PT-GC-MS	0.12	88.4	1.5	1.6	−12
1	PT-GC-MS	2	91.0	3.6	4.0	−9.0
4	HS-GC-ECD*	0.01	95.8	3.2	3.4	−4.2
5	LE-GC-ECD		98.8	5.8	5.9	−1.2
5	HS-GC-ECD*	0.2	101	5.0	5.0	0.9
5	LE-GC-ECD*	6	101	1.7	1.7	1.0
7	PT-GC-MS	0.32	101	2.5	2.5	1.0
4	PT-GC-ECD	0.3	102	6.0	5.8	1.9
2	PT-GC-ECD	0.09	104	1.9	1.8	4.0
8	PT-GC-ECD	0.4	107	3.4	3.2	7.0
6	LE-GC-ECD	6	115	0.8	0.7	15
平均值/（μg/L）			91.6			
室间 *SD*/（μg/L）			23.7			
室间 *RSD*（%）			25.9			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 32　四氯化碳 A 样

调查单位	方法	*MDL*/（μg/L）	$\bar{x}$ /（μg/L）	*SD*/（μg/L）	*RSD*（%）	*RE*（%）
2	PT-GC-ECD	0.03	1.5	0.0	2.4	−42
7	PT-GC-MS	0.07	1.7	0.0	2.4	−32
8	HS-GC-ECD	0.05	1.8	0.3	15.9	−26
5	HS-GC-ECD*	0.01	2.0	0.1	3.9	−19
3	PT-GC-MS	0.54	2.0	0.2	11.8	−18
1	PT-GC-MS	0.3	2.1	0.1	5.4	−14
4	LE-GC-ECD*	0.4	2.2	0.1	4.8	−12
4	PT-GC-ECD	0.03	2.3	0.1	4.4	−6.9
5	LE-GC-ECD		2.4	0.8	4.2	−4.4
5	LE-GC-ECD*	0.03	2.4	0.1	4.9	−2.4
4	HS-GC-ECD*	0.02	2.5	0.2	6.0	1.5
8	PT-GC-ECD	0.2	3.0	0.2	6.0	20
6	HS-GC-ECD	0.73	3.5	0.3	10.1	38
平均值/（μg/L）			2.3			
室间 *SD*/（μg/L）			0.5			
室间 *RSD*（%）			23.2			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 33　四氯化碳 B 样

调查单位	方法	*MDL*/（μg/L）	$\bar{x}$ /（μg/L）	*SD*/（μg/L）	*RSD*（%）	*RE*（%）
5	LE-GC-ECD*	0.03	15.0	0.7	4.8	−40
5	LE-GC-ECD		15.3	6.8	4.5	−39
5	HS-GC-ECD*	0.01	16.1	1.6	9.9	−36
7	PT-GC-MS	0.07	20.0	1.1	5.2	−20
4	LE-GC-ECD*	0.4	21.6	0.3	1.3	−14
4	HS-GC-ECD*	0.02	23.2	1.3	5.7	−7.1
3	PT-GC-MS	0.54	24.7	0.8	3.1	−1.2
8	HS-GC-ECD	0.05	25.4	3.5	14	1.6
2	PT-GC-ECD	0.03	26.1	0.8	3.2	4.4
4	PT-GC-ECD	0.03	27.5	1.5	5.6	10
1	PT-GC-MS	0.3	33.0	1.7	5.3	32
8	PT-GC-ECD	0.2	33.3	1.6	4.7	33
6	LE-GC-ECD	11	35.5	4.0	11.4	42
平均值/（μg/L）			24.4			
室间 *SD*/（μg/L）			6.8			
室间 *RSD*（%）			28.0			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 34　三氯乙烯 A 样

调查单位	方法	MDL/（μg/L）	$\overline{x}$/（μg/L）	SD/（μg/L）	RSD（%）	RE（%）
2	PT-GC-ECD	0.06	7.3	0.2	2.1	−27
4	PT-GC-ECD	0.04	8.1	0.4	5.3	−19
4	HS-GC-ECD*	0.06	8.9	0.6	6.5	−11
4	LE-GC-ECD*	0.6	9.1	0.6	6.7	−9.4
8	HS-GC-ECD	0.4	9.2	1.4	15.5	−8.0
5	HS-GC-ECD*	0.09	9.6	0.1	1.4	−4.0
7	PT-GC-MS	0.36	9.6	0.5	4.7	−4.0
3	PT-GC-MS	0.05	9.9	0.2	2.2	−1.2
5	LE-GC-ECD		10.0	0.3	3.2	0.0
5	LE-GC-ECD*	0.6	10.2	0.5	4.8	2.0
8	PT-GC-ECD	0.4	10.4	0.4	3.8	4.0
1	PT-GC-MS	1.1	10.9	0.4	3.5	9.4
6	HS-GC-ECD	2.6	13.8	0.5	3.4	38
平均值/（μg/L）			9.8			
室间 SD/（μg/L）			1.5			
室间 RSD（%）			15.9			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 35　三氯乙烯 B 样

调查单位	方法	MDL/（μg/L）	$\overline{x}$/（μg/L）	SD/（μg/L）	RSD（%）	RE（%）
4	LE-GC-ECD*	0.6	59.4	3.1	5.2	−41
5	LE-GC-ECD		70.6	4.8	6.8	−29
5	LE-GC-ECD*	0.6	72.1	2.7	3.7	−28
5	HS-GC-ECD*	0.09	84.5	4.5	5.3	−16
4	PT-GC-ECD	0.04	84.7	3.2	3.8	−15
8	HS-GC-ECD	0.4	98.8	7.2	7.3	−1.2
3	PT-GC-MS	0.05	102	2.3	2.2	2.0
7	PT-GC-MS	0.36	102	4.1	4.0	2.0
2	PT-GC-ECD	0.06	107	5.5	5.1	7.0
1	PT-GC-MS	1.1	113	0.5	4.5	13
8	PT-GC-ECD	0.4	116	4.5	3.9	16
4	HS-GC-ECD*	0.06	118	4.3	3.6	18
6	LE-GC-ECD	26	121	2.8	2.3	21
平均值/（μg/L）			96.1			
室间 SD/（μg/L）			20.0			
室间 RSD（%）			20.8			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 36　四氯乙烯 A 样

调查单位	方法	MDL/（μg/L）	$\overline{x}$ /（μg/L）	SD/（μg/L）	RSD（%）	RE（%）
8	HS-GC-ECD	0.2	2.7	0.3	11.5	−46
2	PT-GC-ECD	0.051	2.9	0.1	2.3	−42
1	PT-GC-MS	0.7	3.5	0.2	6.9	−31
8	PT-GC-ECD	0.2	4.5	0.2	5.1	−10
5	LE-GC-ECD		4.7	0.2	4.9	−6.0
5	HS-GC-ECD*	0.06	4.8	0.2	3.3	−4.0
3	PT-GC-MS	0.1	4.9	0.2	4.1	−2.6
5	LE-GC-ECD*	0.2	5.0	0.2	4.9	0.0
7	PT-GC-MS	0.3	5.0	0.3	5.0	0.0
6	HS-GC-ECD	3	7.3	0.3	4.4	45
平均值/（μg/L）			4.5			
室间 SD/（μg/L）			1.3			
室间 RSD（%）			28.9			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 37　四氯乙烯 B 样

调查单位	方法	MDL/（μg/L）	$\overline{x}$ /（μg/L）	SD/（μg/L）	RSD（%）	RE（%）
5	LE-GC-ECD		32.7	2.2	6.7	−35
5	LE-GC-ECD*	0.2	34.1	1.2	3.5	−32
5	HS-GC-ECD*	0.06	38.1	2.5	7.9	−24
8	HS-GC-ECD	0.2	42.1	1.7	4.0	−16
3	PT-GC-MS	0.1	51.5	1.0	1.9	3.0
7	PT-GC-MS	0.3	52.0	1.9	3.7	4.0
2	PT-GC-ECD	0.051	54.6	1.5	2.7	9.2
8	PT-GC-ECD	0.2	59.5	1.2	1.9	19
1	PT-GC-MS	0.7	62.0	0.3	4.3	24
6	LE-GC-ECD	10	65.3	2.7	4.1	31
平均值/（μg/L）			49.2			
室间 SD/（μg/L）			11.8			
室间 RSD（%）			23.9			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 38　三溴甲烷 A 样

调查单位	方法	MDL/（μg/L）	$\overline{x}$ /（μg/L）	SD/（μg/L）	RSD（%）	RE（%）
8	HS-GC-ECD	1	8.00	1.2	15	−20
4	HS-GC-ECD*	0.8	8.15	0.5	6.5	−19
4	PT-GC-ECD	0.1	8.42	0.2	2.1	−16
3	PT-GC-MS	0.3	8.49	0.8	9.3	−15
1	PT-GC-MS	1	9.58	0.3	3.4	−4.2
8	PT-GC-ECD	0.2	9.80	0.2	2.3	−2.0
5	LE-GC-ECD*	0.3	10.0	0.4	4.1	0.0
5	LE-GC-ECD		10.0	0.4	4.1	0.0
6	HS-GC-ECD	7.93	10.1	0.3	2.8	1.0
2	PT-GC-ECD	0.09	10.2	0.2	1.9	2.0
4	LE-GC-ECD*	0.2	10.8	0.6	6.0	7.7
5	HS-GC-ECD*	2	11.0	0.9	8.1	10
7	PT-GC-MS	0.35	11.0	0.5	4.7	10
平均值/（μg/L）			9.65			
室间 SD/（μg/L）			1.1			
室间 RSD（%）			11			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

表 39　三溴甲烷 B 样

调查单位	方法	*MDL*/（μg/L）	$\overline{x}$ /（μg/L）	*SD*/（μg/L）	*RSD*（%）	*RE*（%）
4	PT-GC-ECD	0.1	76.0	3.2	4.2	−24
5	LE-GC-ECD*	0.3	95.0	1.9	2.0	−5.0
5	LE-GC-ECD		95.0	4.4	4.6	−5.0
4	LE-GC-ECD*	0.2	96.2	4.1	4.3	−3.8
5	HS-GC-ECD*	2	97.0	6.9	7.1	−3.0
8	HS-GC-ECD	1	100	8.9	8.9	0.0
6	LE-GC-ECD	11	101	1.3	1.3	1.0
2	PT-GC-ECD	0.09	102	4.2	4.1	2.0
3	PT-GC-MS	0.3	104	2.0	1.9	4.0
7	PT-GC-MS	0.35	105	3.4	3.2	5.0
8	PT-GC-ECD	0.2	110	3.2	2.9	10
1	PT-GC-MS	1	129	6.6	5.1	29
平均值/（μg/L）			101			
室间 *SD*/（μg/L）			12.2			
室间 *RSD*（%）			12.1			

注：*为填充柱，其余为毛细柱。

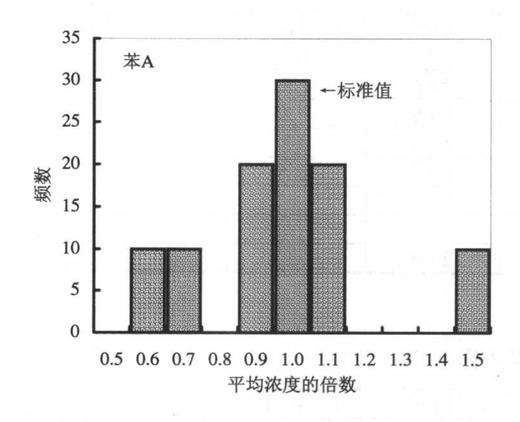


图 17　苯 A 样频数分布直方图

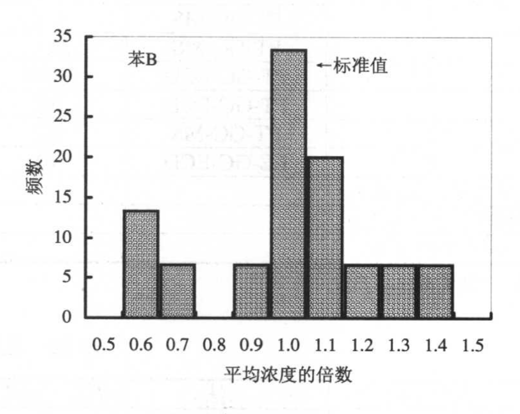


图 18　苯 B 样频数分布直方图

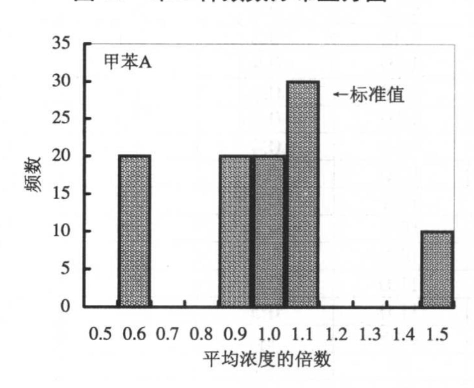


图 19　甲苯 A 样频数分布直方图

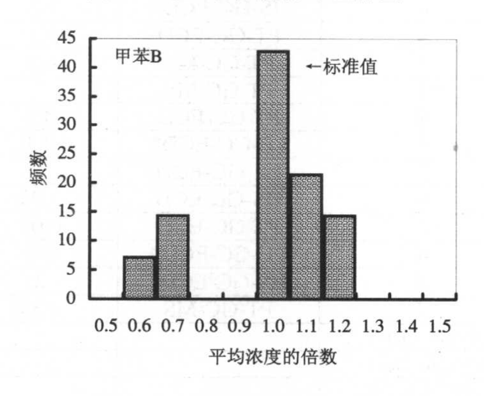


图 20　甲苯 B 样频数分布直方图

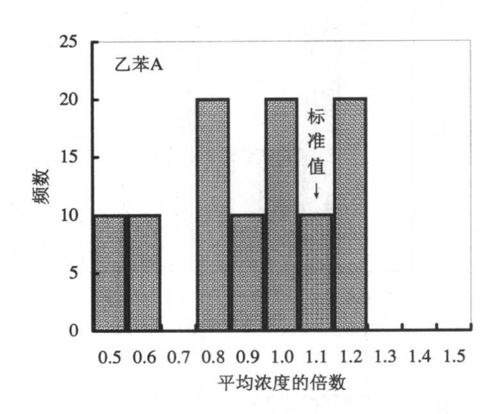


图 21　乙苯 A 样频数分布直方图

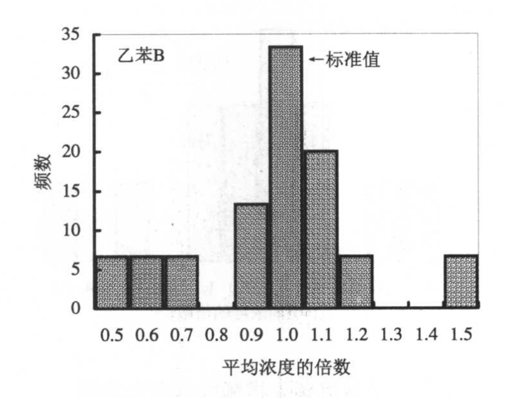


图 22　乙苯 B 样频数分布直方图

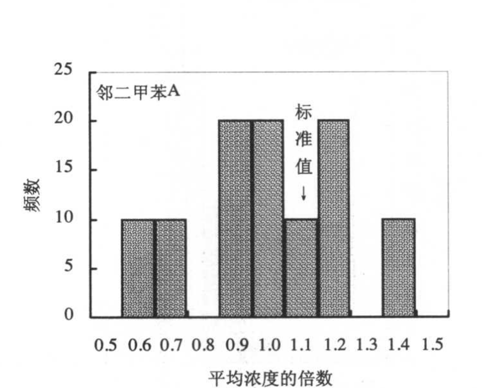


图 23　邻二甲苯 A 样频数分布直方图

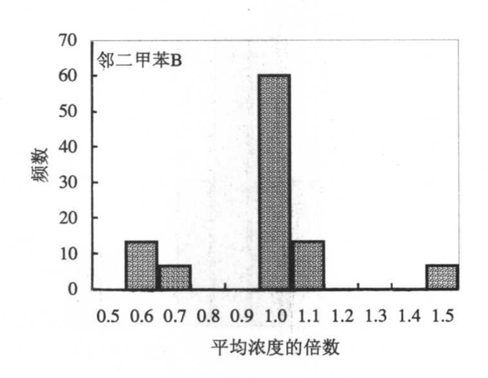


图 24　邻二甲苯 B 样频数分布直方图

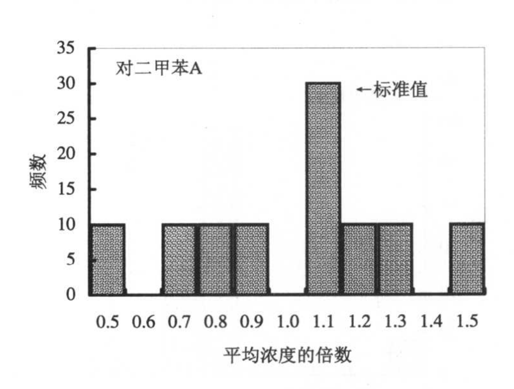


图 25　对二甲苯 A 样频数分布直方图

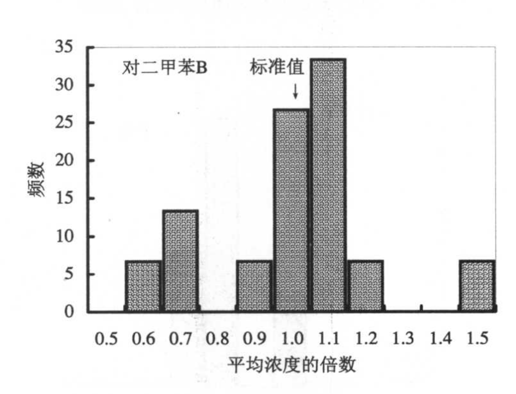


图 26　对二甲苯 B 样频数分布直方图

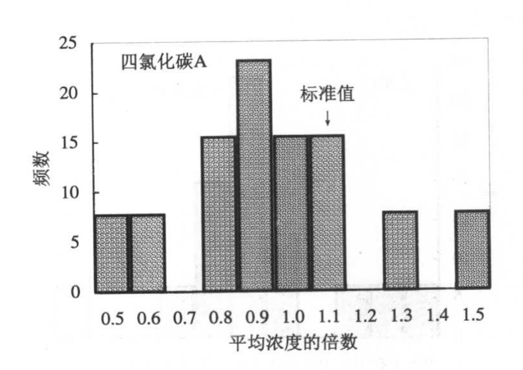


图 27　四氯化碳 A 样频数分布直方图

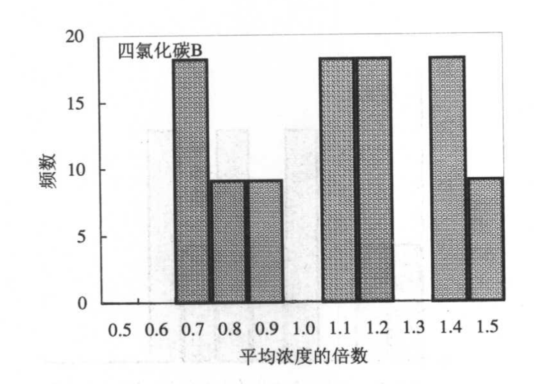


图 28　四氯化碳 B 样频数分布直方图

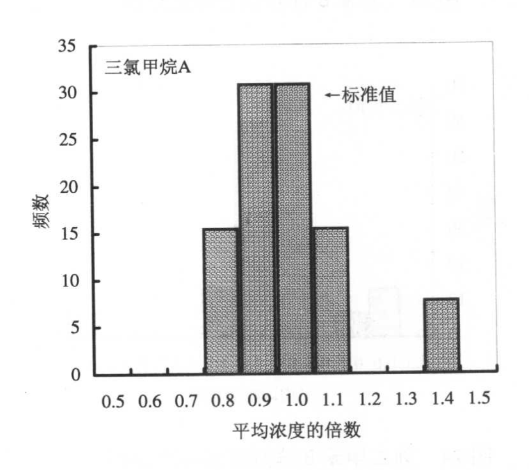


图 29　三氯甲烷 A 样频数分布直方图

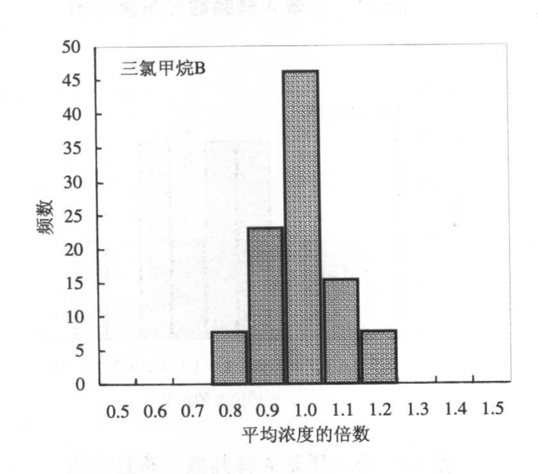


图 30　三氯甲烷 B 样频数分布直方图

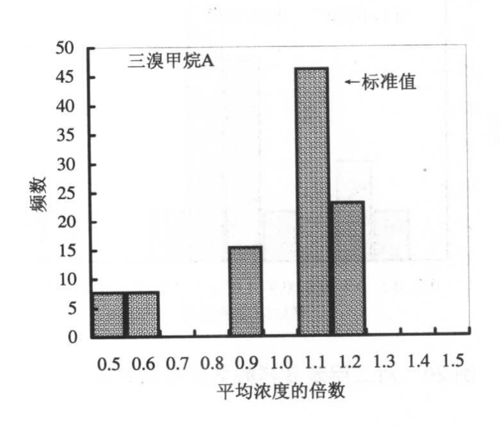


图 31　三溴甲烷 A 样频数分布直方图

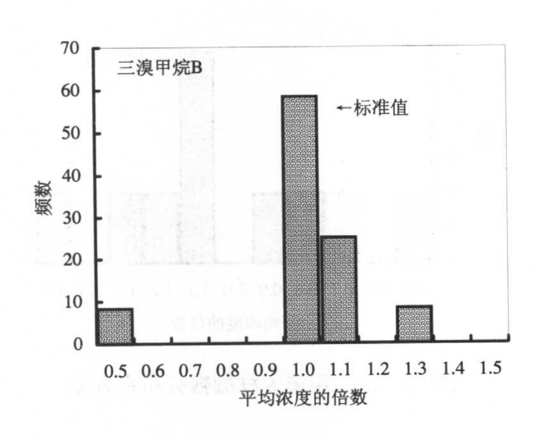


图 32　三溴甲烷 B 样频数分布直方图

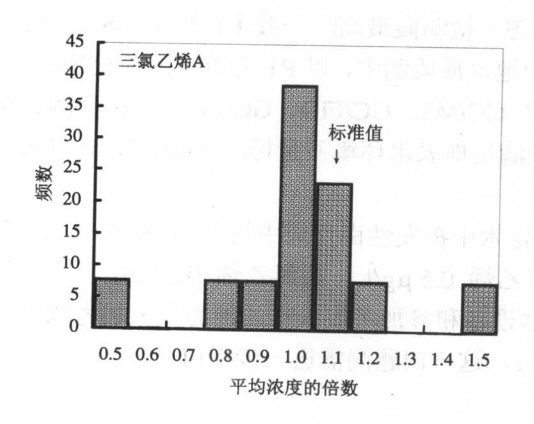


图 33　三氯乙烯 A 样频数分布直方图

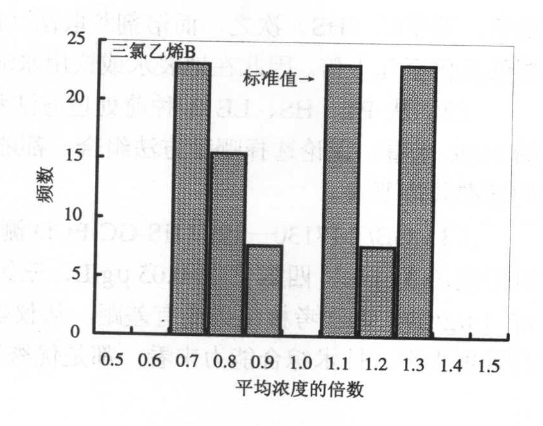


图 34　三氯乙烯 B 样频数分布直方图

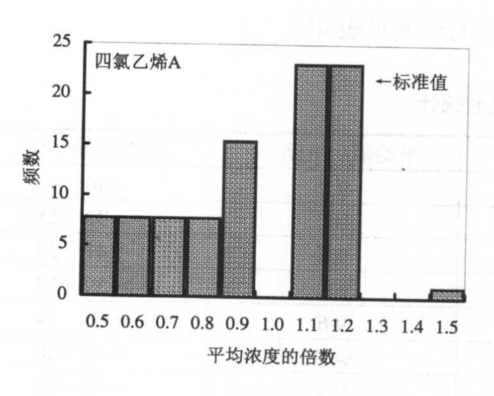


图 35　四氯乙烯 A 样频数分布直方图

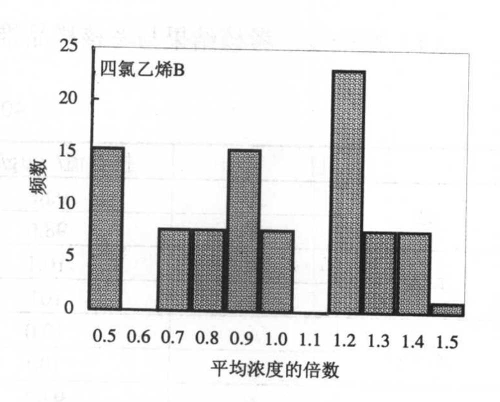


图 36　四氯乙烯 B 样频数分布直方图

3 结论

3.1 标准曲线的线性关系

（1）从前处理方法来看，以吹脱捕集最为简便，有的考核项目 r 为 0.999 9，有的为 0.96，可见这一方法的掌握程度尚有差别，国内应加强培训和技术交流。

（2）顶空法在国内比较普及和通用，技术人员掌握比较熟练，线性关系较好，除较难测定的三溴甲烷外，r 值大都在 0.99 以上。

（3）溶剂萃取法易于掌握，所考核项目的标准曲线的 r 值均在 0.99 以上。

3.2 方法的最低检出限

（1）不同浓度各考核项目的方法最低检测限（*MDL*）见表 20～表 39。一般而言，三种前处理方法无论用 GC/MS 法或 GC/FID（ECD）法检测，以吹脱捕集（PT）检测限

最低，顶空法（HS）次之，而溶剂萃取法（LE）检测限最高。一般 PT 法比 HS 法 *MDL* 要低几倍至几十倍。因此在地表水或饮用水源地水质监测中，以 PT 为首选的前处理方法。

（2）从 PT、HS、LE 3 种前处理方法和 GC/MS、GC/FID、GC/ECD 三种检测方法的 *MDL* 来看，无论选择哪种方法组合，都能满足地表水环境质量标准（GHZB 1—1999）的标准限值要求。

（3）GB/T 17130—1997 HS-GC-ECD 测定水中挥发性卤代烃中规定的 *MDL* 相比（三氯甲烷 0.3 μg/L、四氯化碳 0.05 μg/L、三氯乙烯 0.5 μg/L、四氯乙烯 0.2 μg/L、三溴甲烷 1 μg/L），本次考核结果尚有差距。从仪器设备和参加考核人员的能力及参加考核单位的管理水平、技术综合能力来看，都是优秀级。这一问题尚需进一步探讨。

3.3 准确度和精密度

（1）准确度：考核结果与考核样品推荐值的误差见表 40。

表 40 误差统计

项目		推荐值/（μg/L）	平均值/（μg/L）	误差范围（%）
苯	A	9.86	9.8	−40～49
	B	98.6	100	−38～25
甲苯	A	10.1	9.9	−41～25
	B	101	100	−39～23
乙苯	A	10.0	9.6	−35～24
	B	100	94.7	−45～20
对二甲苯	A	9.92	9.3	−41～34
	B	99.2	92.5	−35.2～12.2
邻二甲苯	A	9.88	9.5	−35～40
	B	98.8	97.6	−43～22
三氯甲烷	A	10.0	9.8	−24～37
	B	100	91.6	−22～15
四氯化碳	A	2.50	2.3	−42～38
	B	25.0	24.4	−40～42
三氯乙烯	A	10.0	9.8	−27～38
	B	100	96.1	−41～21
四氯乙烯	A	10.0	4.5	−46～45
	B	100	49.2	−35～31
三溴甲烷	A	5.00	9.65	−20～10
	B	50.0	101	−24～29

10 个考核项目的误差范围是−46%～49%。A 样含量较低误差为−46%～49%；B 样含量较高，误差为−45%～42%。这应该能代表我国环境监测系统对有机污染物监测的较高水平。

因此，在制定考核指标时，必须根据有机污染物分析比较复杂，可变因素多等实际情况，制定切实可行的考核指标体系。

（2）精密度：用上报的数据统计分析出室内和室间的 *SD* 和 *RSD*，如表 41 所示。

表 41　室内和室间 *SD* 和 *RSD*

项目		室内		室间	
		SD/（μg/L）	*RSD*（%）	*SD*/（μg/L）	*RSD*（%）
苯	A	0.13～1.10	0.9～10	2.3	23.1
	B	1.3～5.8	1.3～5.7	19.7	19.7
甲苯	A	0.1～0.9	1.4～8.1	2.0	20.1
	B	1.3～5.8	1.3～5.7	19.7	19.7
乙苯	A	0.12～0.90	1.5～11	1.7	17.8
	B	0.5～6.2	0.6～7.3	20.0	21.1
对二甲苯	A	0.1～0.8	1.4～8.1	2.0	21.5
	B	0.4～8.3	0.4～5.2	14.7	15.9
邻二甲苯	A	0.1～0.9	1.5～8.7	2.2	23.0
	B	1.5～8.3	1.4～8.7	19.0	19.5
三氯甲烷	A	0.2～0.9	1.7～8.1	1.6	16.3
	B	0.8～6.5	0.7～7.7	23.7	25.9
四氯化碳	A	0.0～0.8	2.4～10	0.5	23.2
	B	0.7～6.8	1.3～11.4	6.8	28.0
三氯乙烯	A	0.2～1.4	1.4～15.5	1.5	15.9
	B	0.5～4.8	2.2～7.3	20.0	20.8
四氯乙烯	A	0.1～0.3	2.3～11.5	1.3	28.9
	B	0.3～2.7	1.9～7.9	11.8	23.9
三溴甲烷	A	0.2～1.2	1.9～15	1.1	11.0
	B	1.3～8.9	1.3～8.9	12.2	12.1

室间相对标准偏差 A、B 样没有明显差别，除三溴甲烷为 11%～12%外，其余考核项目在 15.9%～28.9%。

从有机污染物监测分析方法的准确度（误差）要求，到室内标准偏差（*SD*）、相对标准偏差（*RSD*）和室间标准偏差、室间相对标准偏差，以及有关项目的方法最低检测限（*MDL*）等质控和精度管理指标体系的制定，都具有重要的参考价值。

仪器名称及型号	主要性能指标	联系方式
便携式多参数测试仪 Multi350i（产地：德国 WTW）	仪器主要特点： 可测多种参数：pH / ORP、溶解氧、电导率 / 盐度、温度、各种离子 溶解氧与电导采用一体化设计，可同时测量显示 pH、溶解氧、电导率、温度 4 个参数 自动确认电极，自动校正，校正后有柱状符号显示电极状态 可存贮 1 500 组数据，带 RS-232 接口 溶解氧测试具有自动温度、压力、盐度补偿，使测试值更准确，防护等级 IP66 成套供应，所有附件和电极仪表均装在一个轻便手提箱内 主要技术指标： 量程：-2.000～20.000 pH，-2 000～+2 000mV，0.0～90.0mg/L，0.0～600%，0.00uS/cm～2 000mS/cm，0～70ppt 准确度：±0.004pH，±0.2mV，±0.5%溶解氧测试值，±0.5%电导测试值	厦门隆力德环境技术开发有限公司（德国 WTW 中国技术服务中心） 地址：厦门市莲富大厦写字楼 18F 邮编：361009 联系人：刘俊平 电话：0592-5165901/2/3/5/7　013906011513 网址：http://www.wtw.com.cn E-mail：ininfo@ tw.com.cn
实验室溶解氧测试仪 inoLabOxi730（产地：德国 WTW）	仪器主要特点： Gavanic 式自搅拌溶解氧电极，不需极化，马上就可测试 具薄膜温度补偿功能，可显示氧气分压 采用饱和湿空气法校正，操作简单，校正后有柱状符号显示电极状态 具自动温度补偿、自动压力补偿、自动盐度补偿功能 溶氧探头有自搅拌功能，采用薄膜按键控制开关，仪表有搅拌器电源插孔 可存贮 800 组数据，带 RS-232 接口，符合 GLP 要求 主要技术指标： 量程：0.00～19.99mg/L，0～600%，0.0～199.9mbar 准确度：±0.5%溶解氧测试值	
BOD 测量仪 OxiTopIS12（产地：德国 WTW）	仪器主要特点： 无汞压力检测，采用压电晶体 5 天读数自动存贮，样品具有自动温度补偿功能 瓶盖上应有两个按键，可调阅每天的数据。 LED 数字显示 0～40，预留到 50，字高 10mm 标准配 12 个 500ml 棕色样品瓶 整套系统由瓶盖、样品瓶和搅拌底座组成 主要技术指标： 测试量程：0～4 000mg/L 工作温度：5～50°C	
多功能水质分析仪 PhotoFlex-Turb/CR3200（产地：德国 WTW）	1）光度计 PhotoFlexTurb 灵巧的适配器设计，可方便的容纳 16mm 和 28mm 圆形比色皿，更多的试剂选择。 一台仪器可测试多种参数，并可连接 PH 电极测试 PH/温度以及同时测试浊度。 光学元件为 LED 和单色器，波长精度优于 2nm，有六个波段：436、517、557、594、610、690nm 可测试浓度、吸光度和透过率并通过互联网免费升级测试方法，可存贮 100 组用户自定义的方法 可存贮 1 000 组测试数据，RS-232 接口输出，4 个 Mignon 纽扣充电电池，可完成 300 次测试 可测试酸度，范围 0～16.00，精度±0.01pH，带 DIN 接口 浊度参数如下： 红外光源：符合 DIN 27027/ISO 7027 测试量程：0～1 100 NTU/FNU 分辨率：0～9.99 NTU：0.01；10～99 NTU：0.1 NTU；100～1 100 NT：1NTU 标准配 3 个经美国环保署认可的一级 AMCO®标准液（0.02-10-1000NTU） 2）加热反应器 CR3200 反应温度完全可调，范围 25～170℃，增幅 1℃ 可自定义 8 种加热程序：25～170℃（0～180min） 24 个外径 16mm 的反应管插槽。 快速加热，屏显温度，LED 工作指示灯 内置 5 种加热程序，可满足大多数应用 具有自动关机功能 标准配备安全防护罩	

仪器名称及型号	主要性能指标	联系方式
多参数在线监测仪 IQSensorNetMIQ/2020 系统 （产地：德国 WTW）	采用先进的模块化设计和先进的数字通讯技术，具有电极诊断功能，可同时连接 pH、温度、DO、电导率、浊度、悬浮固体、氧化还原电位、氨氮、COD、BOD、硝酸氮等多种不同类型的电极，并可根据需要随时扩展模块或更换不同探头，同时测量显示 pH、DO、温度、电导率、浊度、悬浮固体、氧化还原电位、氨氮、COD、BOD、硝酸氮等多种不同的参数。最多可连 20 个传感器。信号可传输 1000 米。模块采用壁挂式安装，防护等级 IP66，传感器防护等级 IP 68 系统配置：显示终端、控制器模块、电源模块、输出模块、传感器、专用电缆 测量原理：pH-玻璃电极法；水温-NTC 温度电极法；溶解氧-膜电极法；电导率–电极法；浊度-90°散射光法；悬浮固体－散射光法；氧化还原电位－玻璃电极法；氨氮：离子电极法；硝酸氮-离子电极法；COD-紫外可见分光光度法（连续光谱扫描）；BOD-紫外可见分光光度法（连续光谱扫描） 仪表输出：4～20mA 模拟电流输出，继电器输出，RS-232 输出.，MODBUS 现场工业总线输出以及 PROBUS 输出可选	厦门隆力德环境技术开发有限公司（德国 WTW 中国技术服务中心） 地址：厦门市莲富大厦写字楼 18F，361009 联系人：刘俊平 电话：0592-5165901/2/3/5/7　013906011513 网址：http：//www.wtw.com.cn E-mail：ininfo@wtw.com.cn
氮磷综合在线分析仪 TresCon （产地：德国 WTW）	模块化设计，维护保养省；中央控制器，总线分布系统，具有远程诊断功能 可从下列模块中任选三个进行测试，节省成本 氨氮、硝酸盐、亚硝酸盐、正磷酸盐，其他如总磷高温消解模块 自动清洗，自动校正功能，自动背景值修正功能；自动恒温功能，自动监测管路压力，异常时警报功能 各分析模块主要参数： 测试模块　测试原理　量程　精度　响应时间 氨氮模块 OA110　氨气敏电极法　0.00～1 000mg/L NH_4-N　优于±3%　< 3min 硝酸氮模块 ON210　紫外分光光度法　0.00～250mg/L NO_3-N　±2%　< 30s 亚硝酸氮模块 ON510　比色法　0.000～4.000mg/L NO_2-N　±2%　< 5min 正磷酸盐模块 OP210　钼钒比色法　0.00～25mg/L PO_4^{3-}-P　±2%　< 3min 总磷模块 OP510　钼蓝比色法　0.00～12.00mg/L P　±2%　10min 输出：12 组继电器输出，3 组电流输出，RS-232/RS-485 输出	
BOD 测定仪 BOD-220 系列	进样方式：由蠕动泵驱动恒速流通连续进样 恒温方式：反射式恒温罐，具有加热及制冷功能，控温精度达 0.1℃（专利号：ZL01267798.1）测量原理：微生物膜电极法，方法标准：HJ/T 86—2002，测量范围：2～4 000mg/L，样品测量时间：8min 相对标准偏差：≤ 5% 传感器： 传感器特点：带参比电极的三电极一体芯传感器（专利号：ZL 00257536.1） 信号输出：微生物电极 0～20μA 流通式设计：流通池与测量池合二为一，测量清洗方便快捷 睡眠装置：可使微生物膜保持休眠状态 微生物膜： 微生物菌种：采用 InterBio（EPA 认证）技术的 BOD_5 专用菌种 微生物膜特点：夹层干式膜，无毒无害 微生物膜寿命：常温干燥保存一年以上，活化寿命 30 天以上	天津市赛普环保科技发展有限公司 地址：天津市南开区鞍山西道时代广场 A 座 601 室 邮编：300192 电话：022-27466668 传真：022-27465555 网址：www.sipohb.com E-mail: sipohb@sipohb.com

仪器名称及型号	主要性能指标	联系方式
便携式 BOD 快速测定仪 BOD-220A-2 型	应用模式：便携式设计，应用于现场监测 进样方式：由蠕动泵驱动恒速流通连续进样 恒温方式：反射式恒温罐，具有加热及制冷功能，控温精度达 0.1℃（专利号：ZL01267798.1） 测量原理：微生物膜电极法，方法标准：HJ/T 86—2002 测量范围：2～4 000mg/L，样品测量时间：8min 相对标准偏差：≤5% 传感器： 传感器特点：带参比电极的三电极一体芯传感器（专利号：ZL 00257536.1） 信号输出：微生物电极 0～20μA 流通式设计：流通池与测量池合二为一，测量清洗方便快捷 睡眠装置：可使微生物膜保持休眠状态 微生物膜： 微生物菌种：采用 InterBio（EPA 认证）技术的 BOD_5 专用菌种 微生物膜特点：夹层干式膜，无毒无害 微生物膜寿命：常温干燥保存一年以上，活化寿命 30 天以上	天津市赛普环保科技发展有限公司 地址：天津市南开区鞍山西道时代广场 A 座 601 室 邮编：300192 电话：022-27466668 传真：022-27465555 网址：www.sipohb.com E-mail: sipohb@sipohb.com
便携式傅立叶变换红外气体分析仪 GasmetDx 系列	现场直接采样，在线实时对气体进行快速定性定量，同时在线分析出样品中的有机和无机气体。适用于应急监测和复杂气体排放监测。	北京承天示优科技有限公司 地址：北京市海淀区上地三街嘉华大厦 C902 联系人：楼竞晖 邮编：100085 电话：010-51661903 传真：010-62961301 www.chengtian.com E-mail：lou@chengtian.com
便携式烟道气分析仪 Km9106/Km940	实时分析烟道气中的氧气、二氧化硫、一氧化氮、二氧化氮、一氧化碳等成分的浓度值，内置采样系统可防止冷凝水对分析的影响，适用于多种锅炉的排放监测。	
傅立叶变换红外光谱仪 WQF-510/520	主要特点： *干涉仪中角镜及精密导轨的应用使仪器具有高抗震性和高稳定性 *全密封防潮、防尘干涉仪的设计使仪器对环境的适应能力更强 *外置式红外光源部件的设计使得仪器具有更高的热学稳定性，无须动态调整就具有稳定的干涉度 *高强度红外光源采用球形反射装置，可获得均匀、稳定的红外辐射 *光谱仪与计算机间通过 USB 方式进行控制和数据通讯，完全实现即插即用 *通用微机系统，全中文应用软件以及各种专用红外光谱库，使得操作更简单、方便、灵活 *包括 ATR、漫反射、镜面反射、微量样品等在内的适用于各类型样品的红外附件 主要技术指标： *波数范围：7 800～400cm^{-1} *分辨率：510 型：优于 0.85cm^{-1}520 型：优于 0.5cm^{-1} *波数精度：±0.01cm^{-1} *扫描速度：0.2～2.5cm/s，微机控制和选择不同的扫描速度，档次连续可调。 *信噪比：优于 15 000：1（RMS 值，在 2 100cm^{-1}处，4cm^{-1}分辨率，DTGS 探测器，1min 数据采集） *分束器：KBr 基片镀锗 *探测器：DTGS，任选 MCT *光源：高强度空气冷却红外光源	北京瑞利分析仪器公司 地址：北京朝阳区酒仙桥东路 9 号 A5 楼 联系人：杨石军 电话：010-64363548、010-84347283 传真：010-64363548 联系人：赵丽云 电话：010-64371646、010-84347063 传真：010-64371646 邮编：100016

仪器名称及型号	主要性能指标	联系方式
原子荧光光谱仪 AF-630/640	仪器主要特点： *环保型全自动/半自动原子荧光光谱仪 *AF-630 可实现三元素同时测定，AF-640 可实现双元素同时测定 *具有自主知识产权的五项专利技术： ①世界首创“高效除汞技术”的环保型原子荧光光谱仪，实现净化实验室环境，有效地解决汞的污染 ②国内首创“全陶瓷红外加热恒温控制”石英炉原子化器，具有超长使用寿命 ③国内首创“低温原子化氩氢火焰自动点燃”技术，提高被测元素的分析灵敏度，大幅度降低记忆效应 ④先进的喷流型氢化物/蒸气发生气液分离系统，静力式自动排除废液 ⑤最新的“气态汞测定“专用技术装置，检出限达 1ng/.可对空气、天然气、实验室及工作现场等场所中汞的含量进行测定 *最新的“水样中超痕量汞测定”专用技术的专用装置，检出限达 0.0004ug/L。可实现类地面水、海水中超痕量汞的直接测定 *具有气路自动控制、自动保护、自动报警的功能 *其余功能同 AF-610B/610C 型 主要技术指标： As、Sb、Bi、Se、Te、Pb、Sn＜0.03μg/L；Hg＜0.003μg/L；Cd＜0.001μg/L；Zn＜2μg/L；Ge＜0.3μg/L，相对标准偏差 1%，线性范围 10^3 气态汞（空气、天然气、实验室工作现场等）＜1.0ng/m^3，相对标准偏差≤1%，线性范围≥10^2 水中汞（饮用水、矿泉水、海水、地面水等）＜0.000 4μg/L，相对标准偏差≤2%，线性范围≥10^2	北京瑞利分析仪器公司 地址：北京朝阳区酒仙桥东路 9 号 A5 楼 联系人：杨石军 电话：010-64363548、010-84347283 传真：010-64363548 联系人：赵丽云 电话：010-64371646、010-84347063 传真：010-64371646 邮编：100016
原子荧光光谱仪 AF-610B/610C	仪器主要特点： *先进的单泵控制连续流动-间歇进样在线反映方式，结构简单（专利） *同时具有上面第 1、2、3、4 项专利技术 *全新的 Windows 98/Me/2000/XP 支持的中英文视窗工作软件 *具有荧光信号图形实时显示、标尺自动缩放及重叠显示功能 *具有单步运行、连续运行及自动进样多项操作功能 *各种分析程序、分析数据、信号图形可直接储存及打印 *具有详实的软件在线帮助功能 *内置的专家系统可提供各元素的物理参数、标准溶液配置、样品的预处理、干扰的消除及部分国家标准分析方法和有关国内外分析方法参考文献题录 500 余篇 *AF-610B 配有通用型计算机 *AF-610C 配有内置单片微机、全新的大屏幕液晶显示和专用简盘 主要性能指标：As、Sb、Bi、Se、Te、Pb、Sn＜0.04μg/L；Hg、Cd＜0.003μg/L；Zn＜3.0μg/L；Ge＜0.4μg/L 相对标准偏差≤1%，线性范围≥10^3	

仪器名称及型号	主要性能指标	联系方式
紫外可见分光光度计 UV-2100（全自动双光束） UV-2600（全自动双光束） UV-1600（全自动准双光束）	UV-2100（全自动双光束） 波长范围 190～900nm；光谱带宽 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0（nm）；波长准确度±0.3nm，可到±0.15nm；波长重现性 0.15nm；透射比准确度±0.3%τ（0～100%τ），±0.002A（0～0.5A），±0.004A（0.5～1A）；透射比重复性 0.15%τ；杂散光≤0.05%τ（220nm NaI 溶液）；基线平直度±0.001A；稳定性≤0.000 4A/h（500nm 预热后） UV-2600（全自动双光束） 波长范围 190～1 100nm；光谱带宽 2.0nm（5nm、4nm、1nm、0.5nm 根据用户要求自选）；波长准确度±0.3nm；波长重现性 0.15nm；透射比准确度±0.3%τ（0～100%τ），±0.002A（0～0.5A），±0.004A（0.5～1A），透射比重复性 0.2%τ；杂散光≤0.3%τ（220nm NaI 溶液）；基线平直度±0.003A；稳定性≤0.002A/h（500nm 预热后） UV-1600（全自动准双光束） 波长范围 190～1 100nm；光谱带宽 2.0nm；波长准确度±0.5nm；波长重现性 0.2nm；透射比准确度±0.3%τ（0～100%τ），±0.002A（0～0.5A），±0.004A（0.5～1A）；透射比重复性 0.2%τ；杂散光≤0.3%τ（220nm NaI 溶液）；基线平直度±0.003A；稳定性≤0.002A/30min（500nm 预热后） UV-1800（单光束扫描型） 波长范围 200nm～1 100nm；光谱带宽 2.0nm（5nm、1nm 根据用户要求自选）；波长准确度±0.5nm；波长重现性 0.3nm；透射比准确度±0.5%τ(0～100%τ)，±0.002A（0～0.5A），±0.004A（0.5～1A）；透射比重复性 0.3%τ；杂散光≤0.5%τ（220nm NaI 溶液）；基线平直度±0.005A；稳定性≤0.004A/30min（500nm 预热后）	北京瑞利分析仪器公司 地址：北京朝阳区酒仙桥东路 9 号 A5 楼 联系人：杨石军 电话：010-64363548、010-84347283 传真：010-64363548 联系人：赵丽云 电话：010-64371646、010-84347063 传真：010-64371646 邮编：100016
原子吸收分光光度计 WFX-110A、-120A、-130A WFX-210	WFX-110A、-120A、-130A 仪器主要特点： *国际领先的火焰分析技术：瑞利专利富氧-空气-乙炔火焰原子化技术（专利号：ZL 9210560.7），与独特的自动光源系统相结合扩展了火焰法分析范围，提高了分析灵敏度（WFX-110A 具备） *先进独特的自动光源系统可直接使用高性能空心阴极灯，它具有谱线强度高、背景低的优点 *自动转换的 6 灯座光源系统；自动对光、自动精调、全自动扫描及寻峰 *准确可靠的石墨炉分析：采用 UZZY-PID 控温技术、双曲线工作方式的光控石墨炉电源，升温速度快，控温准确稳定，温度重现性好，并具有温度自校正功能 *完善的安全保护功能：对燃气泄露、空气欠压、异常灭火及氩气欠压、冷却水不足、原子化过程过热等具有报警和自动安全保护功能	

仪器名称及型号	主要性能指标	联系方式
原子吸收分光光度计 WFX-110A、 120A、 130A WFX-210	*方便使用的 BRAIC 操作软件：Windows 98/Me 操作系统中文应用软件；可实现工作曲线自动拟合、灵敏度自动校正、标准加入法；样品浓度、含量自动计算、重复测量自动计算平均值，标准偏差、相对标准偏差。顺序进行同一样品多元素测定；打印阶段测试数据或最终分析报告 主要性能指标： 波长范围：190～900nm；波长准确度：优于±0.25nm 分辨率：光谱带宽 0.2nm 时分开锰双线且谷峰能量比<30% 基线稳定性：≤0.004A/30min 双背景校正系统：氘灯背景校正 1A 时≥30 倍 自息效应背景校正 1.8A 时≥30 倍 灯安装数：6 灯座自动转换（其中两支右直接用高性能空心阴极灯） 光栅刻线：1 800 条/min；光谱带宽：0.1、0.2、0.4、1.2nm 自动切换 原子化器：火焰/石墨炉原子化器自动切换、位置自动优化 安全保护功能：气体流量控制具有漏气、流量异常、空气欠压、异常熄火及氩气欠压、冷却水不足、原子化过程过热等具有报警和自动安全保护功能 特征浓度和检出线： 空气-乙炔火焰：特征浓度 Cu：≤0.025mg/L；检出限≤0.006mg/L 富氧空气-乙炔火焰：特征浓度：Ba：0.22mg/L，Al：≤0.4mg/L 石墨炉分析：温度范围室温～3 000℃光控控温范围：1 500～3 000℃ 控温精度≤1%；升温速率：2 000℃/s 特征量：Cd≤0.8×10^{-12}g；Cu≤5×12^{-12}g；Mo≤1×10^{-11}g 精密度：*RSD*≤4% WFX-210 仪器主要特点： *全自动原子吸收分光光度计 *国际领先的火焰分析技术：瑞利专利富氧-空气-乙炔火焰原子化技术（专利号：ZL 9210560.7），与独特的自动光源系统相结合扩展了火焰法分析范围，提高了分析灵敏度 *全自动控制系统：采用国际流行的质量流量计，程序化控制，大大提高气体加入量的准确性；自动转换的 6 灯座光源系统；自动切换光谱带宽、自动点火、自动设置气体流量；全自动扫描及寻峰；火焰/石墨炉原子化器自动切换及位置优化 *配有自动进样器，可实现石墨炉全自动分析 *其余特点同 WFX-110A/120A/130A 型 主要技术指标： 石墨炉自动进样器及分析指标： 样品盘容量：55 个样品杯、5 个试剂杯可用于基体改进剂 样品盘容积：3ml 样品，20ml 试剂样品盘材质：聚丙烯 重复进样次数：高达 99 次 进样系统：原装进口精确计量双泵系统（100μl 及 5ml 泵）、具有大流量清洗进样针功能 进样精度及重复性：最小进样体积 1μl，精度：1%，重复性：0.03%，自动配置标准工作曲线 自动校正功能：自动校正进样探针、自动跟踪及校正样品杯高度 特征量：Cd≤0.8×10^{-12}g，Cu≤5×12^{-12}g，Mo≤1×10^{-11}g 精密度：：Cd≤3%，Cu≤3%，Mo≤4% 其余技术指标同 WFX-110A/120A/130A 型	北京瑞利分析仪器公司 地址：北京朝阳区酒仙桥东路 9 号 A5 楼 联系人：杨石军 电话：010-64363548、010-84347283 传真：010-64363548 联系人：赵丽云 电话：010-64371646、010-84347063 传真：010-64371646 邮编：100016

<table>
<tr><th>仪器名称及型号</th><th>主要性能指标</th><th>联系方式</th></tr>
<tr><td>电感耦合等离子体发射光谱仪
SPS8000</td><td>主要技术指标：
他激式风冷高频发生器，频率 40.68MHz，功率 0.6～1.2kW 连续可调，稳定性≤2%
单色器分光系统采用凹面光栅和中阶梯光栅两块光栅，超短光程设计
波长在长、短波点采用两个不同的光电倍增管接收信号，相互之间可以自动切换
单个通道，顺序扫描
波长范围：175～800nm
精密度：≤2%
分辨率：≤0.009nm
线性范围≥5 个数量级
代表元素检出限：Fe≤2.5ug/L，K≤20ug/L，P≤150ug/L（单色器内充满氩气时测量）
氩气低压保护、水压保护、高频发生器断电保护
全中文操作系统，数据报告自动生成 Excel 格式</td><td rowspan="2">北京科创海光仪器有限公司
地址：北京朝阳区东三环北路甲 2 号京信大厦 12 层 1233
邮编：100027
联系人：刘海涛
电话：010-84492126/27/29/30/33/34/35
传真：010-84492136
免费电话：8008102168
网址：www.kchaiguang.com
E-mail：co@kchaiguang.com</td></tr>
<tr><td>全自动双道氢化物发生原子荧光光度计
AFS-3100，
AFS-230E，
AFS-9800</td><td>仪器特点：
适用于样品中砷、汞、硒、铅、锗、锡、锑、铋、镉、碲、锌等元素分析
双道两元素同时测量
空芯阴极灯采用脉冲供电方式
采用编码技术，仪器自动识别空芯阴极灯
采用双蠕动泵断续流动进样装置
最先进的高效旋流式反应分离装置，化学反应更加完全
采用新型气路设计，关机可自动切断气源，节约氩气消耗量
130 位自动进样器
软件可实现气体自动监测、诊断，并可实现实时切断气源
采用密闭式石英原子化器
采用低温原子化点火装置
具备氩氢火焰实时观察窗
软件具有管理样校正功能
采用 RS-232 串行通讯
数据可以发送到 Excel 进行实时分析，实现局域网共享
主要技术指标：
检出限 DL（μg/L）As、Se、Pb、Bi、Sb、Te、Sn<0.01；Hg、Cd<0.001；Zn<1.0；Ge<0.05
精密度 RSD<1.0%
线性范围：大于三个数量级</td></tr>
</table>

仪器名称及型号	主要性能指标	联系方式
AFS 系列双道顺序注射泵、间歇泵进样原子荧光光度计	主要特点： 具有中国自主知识产权 可痕量检测 As、Pb、Hg、Cd、Sb、Se、Sn、Ge、Bi、Te 等 11 种重金属 内置式顺序注射泵进样系统或进口组装五通道间歇泵进样系统，无需调节泵管压力 采用四项原子荧光的最新专利技术，配以 78n 位或 116n 位 xyz 三维式自动进样器，多种不同试管和样位进样器用户自选 采用新型化学气相发生气液分离装置，去水性能与“Nafion”管相当，且无“Nafion”管的寿命问题 新增原子荧光测量尾气中有害无素捕集阱，进行废气净化，有效保护环境 可自动在线稀释，自动清洗，单标准自动配置标准曲线（$r>0.999$），在线智能提示，自动在线加还原剂、掩蔽剂等 全密闭新型光源系统（测汞性能更佳） 支持 10 个样品空白和 10 个管理样校正	北京吉天仪器有限公司 电话：010-64379876 010-64379532 010-64377759 010-64977316 手机：13501219403 13001117070 传真：010-64379929 地址：北京市酒仙桥东路 1 号 6 座 4 层 联系人：卢萍，黄荣 E-mail：sales@bjtitanco.com 网址：www.bj titanco.com
形态分析系列仪 SA-10	主要特点： 用于 As 元素的形态分析，可清晰分辨三价胂及一甲基二甲基胂等化合物 专用的液相色谱和氢化物发生原子荧光检测器接口，可以有效的把柱后流出液和氢化物发生液体混合 配接本公司专用的液相色谱-原子荧光检测软件，可以实现连续的检测。数据处理可直接配接色谱工作站 样品消耗量小，每次进样只需 20μl	
流动注射分析仪系列 FIA-6000	主要特点： 可以在线蒸馏，在线消解（加热和紫外消解），在线萃取和自动稀释高浓度样品，自动配置标准曲线 拥有 40 或 130 个待测样位的三维自动进样 可分析氰化物，挥发酚和硫化物，总磷，总氮，硝酸盐、亚硝酸盐、阴离子表面活性剂等，积木式便于更换的化学分析模块 用于 1～2 个通道常规分析，且样品消耗量小，灵敏度高，重现	
微波样品前处理设备系列	自主研发和生产的介质辅助微波消解仪及加拿大 QUESTRON 公司微波消解仪中国独家代理 TMW-100 介质辅助微波消解仪主要特点： 消解罐由石英材料制成（专利），热膨胀系数小，易清洗，无需长时间酸泡 特殊的排风通道设计，保证了酸气的顺畅排出，同时又防止了微波的泄漏 一次消解过程可同时处理多至 26 个样品，包括冷却在内的全过程不超过 25min，平均单样处理时间＜1min 消解炉有多达 100 档的功率控制，可消解多种样品，如血、尿、奶、食品等	

仪器名称	仪器型号	监测因子	原理方法	量程范围	检测下限	经销单位
TR-2000 系列环境空气自动监测系统	TH-2001 型氮氧化物分析仪	氮氧化物氮	化学发光法	量程范围：0～0.5ppm（可扩展）	1ppb	单位：武汉天虹仪表有限责任公司 电话：027-87926200 传真：027-87926201 邮编：430223 联系人：周勇
	TH-2002 型二氧化硫监测仪	二氧化硫	紫外荧光法	量程范围：0～0.5ppm（可扩展）	1ppb	
	TH-2003 型紫外吸收法臭氧分析仪	臭氧	紫外吸收法	量程范围：0～0.5ppm（可扩展）	1ppb	
	TH-2004 型红外吸收法一氧化碳分析仪	一氧化碳	非分散红外吸收法	量程范围：0～0.5ppm（可扩展）	0.1ppb	
	TH-2005 非散红外二氧化碳分析仪	二氧化碳	非分散红外吸收法	量程范围：0～2%vol	0.1ppb	
	TH-2008 仪器标定动态气体发生器	—	—	稀释率：100：1～1000：1（标准）	—	
	TH-2009 型大气自动监测气象仪	温度、相对湿度、大气压、风速、风向	—	温度量程：－50～+50℃ 相对湿度量程：0～100%（RH） 大气压量程：800mb～1100mb 风速量程范围：0m/s～50m/s 风向量程范围：0～360	—	
TR-890 系列烟气连续排放监测系统	烟气分析仪	SO_2、NO	不分光红外 NDIR	测量范围：0～2000mg/m³ 线性误差：±1%F.S 重复性：±0.5%F.S 零漂：±2%F.S（每周） 满漂：±2%F.S（每周） 响应时间（T）：60s	1mg/m³	
		O_2	电化学	测量范围：0～25%vol 线性误差：±1%F.S 重复性：±0.5%F.S 零漂：±1%F.S（每周） 满漂：±2%F.S（每周） 响应时间：（T_{90}）：20s	0.1%vol	
	TH-QLO2 型气体制冷器	—	半导体法	制冷温度：<5℃ 加热温度：120～160℃	1℃	
	TH-OPAC100 型烟尘监测仪	烟尘	不透光度法	透过率：0～100%（可调节） 烟道直径：0.2～6.5m 烟气温度：250℃露点以上 输出信号：4～20mA	1%	
LGH-01 型空气质量连续自动监测系统	—	SO_2、NO_3、PM_{10}、环境监测气象参数等	长光程差分吸收光谱法	测量范围：0～0.5ppm 线形度：1%F.S. 响应时间：<1min 零点漂移：<5ppb/24h 噪音：<1ppb 输出信号：模拟或数字输出 工作电压：AC220V±10% 工作环境温度：0～40℃	<2ppb	单位名称：铜陵蓝盾光电子有限公司 地址：安徽省铜陵市石城路电子工业区 邮编：244000 电话：0562-2627706/2627707 传真：0562-2627145 服务热线：800-8687389 网站：www.ldchina-cnE-mail markel@ldchioa.cn

仪器名称	仪器型号	监测因子	原理方法	量程范围	检测下限	经销单位
Testo 烟气分析仪	Teslo350xl	SO_2、NO、NO_2、CO、流速	定电位电解法	SO_2：0～5 000 ppm NO：0～3 000 ppm NO_2：0～500 ppm CO：0～1 000 ppm 流速：0～40 m/s	SO_2：2.86mg/m³ NO：1.34mg/m³ NO_2：2.05mg/m³ O_2：0.1%	德图仪器国际贸易（上海）有限公司 地址：上海市襄阳南路218 号现代大厦 708 室 邮编：200031 电话：021-64723900 传真：021-54561470 网址：www.testo.com.cn 电邮：lestosales@lesto.com.cn
红外便携烟气分析仪	Moden3080	SO_2、NO_x、CO、O_2	非分散红外法	SO_2：0～500 ppm、0～2 500 ppm NO_x：0～500ppm、0～2 500 ppm CO：0～4 000 ppm； O_2：0～25%	1ppm	公司名称：北京雪迪龙自动控制系统有限公司 地址：北京市海淀区上地东路号院 E 座 507 邮编：100085 电话：010-58858388 传真：010-58858392
烟气排放连续监测系统	SCS-900 Series	SO_2、NO_x、CO、O_2	非分散红外法	SO_2：0～500 ppm、0～2 500 ppm NO_x：0～500 ppm、0～2 500 ppm CO：0～4 000 ppm； O_2：0～25%；	1ppm	
空气质量自动监测系统	XH2000B 型	SO_2、NO_2	SO_2：紫外荧光法	测量范围：0～5 mg/m³	1ppb	公司名称：河北先河科技发展有限公司 地址：河北省石家庄市桥东区塔南路 3 号 邮编：050021 电话：0311-86022083
			NO_2：化学发光法	测量范围：0～5.0 mg/m³		
		动态气体校准仪	—	稀释比：50∶1～2 000∶1	—	
		零气发生器	—	SO_2：<1×10⁻⁹（体积比） NO：<1×10⁻⁹（体积比） NO_2：<1×10⁻⁹（体积比） O_3：<1×10⁻⁹（体积比） 非甲烷总烃：<1×10⁻⁹（体积比） 甲烷：<1×10⁻⁷（体积比）	—	

HUANJING JIANCE SHIYONG JISHU



ISBN 7-80209-299-X/X · 797

定　价：98.00元